



Aspects de l'émission ionique secondaire induite dans des couches isolantes inorganiques par des ions d'Argon d'une dizaine de MeV

Hakim Allali

► To cite this version:

Hakim Allali. Aspects de l'émission ionique secondaire induite dans des couches isolantes inorganiques par des ions d'Argon d'une dizaine de MeV. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1993. Français. NNT: . tel-00746656

HAL Id: tel-00746656

<https://theses.hal.science/tel-00746656>

Submitted on 29 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
(arrêté du 30.03.1992)

par

ALLALI Hakim

* * * * *

**Aspects de l'émission ionique secondaire induite dans
des couches isolantes inorganiques par des ions
Argon d'une dizaine de MeV.**

Soutenue le 9 Juillet 1993 devant la Commission d'Examen

JURY:	Mme	A.	PERCHERON-GUEGAN
	MM.	S.	DELLA-NEGRA
		A.	HOAREAU
		J.C.	POIZAT
		J.P.	THOMAS

Université Claude Bernard Lyon-1

. Président de l'Université	M. le Professeur G. FONTAINE
. 1er Vice-Président "Fédération Santé"	M. le Professeur P. ZECH
. 1er Vice-Président "Fédération Sciences"	M. le Professeur Y. LEMOIGNE
. Président du Comité de Coordination des Etudes Médicales (CCEM)	M. le Professeur P. ZECH
. Secrétaire Général	M. FLACHER

Fédération "Santé"

U.F.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE	Directeur : Mme le Professeur H. PELLET
U.F.R. de Médecine ALEXIS-CARREL	Directeur : M. le Professeur EVREUX
U.F.R. de Médecine LYON-NORD	Directeur : M. le Professeur L.M. PATRICOT
U.F.R. de Médecine LYON-SUD	Directeur : M. le Professeur H. DEJOUR
U.F.R. de PHARMACIE	Directeur : M. le Professeur VILLARD
U.F.R. d'ODONTOLOGIE	Directeur : M. le Professeur H. MAGLOIRE
INSTITUT de TECHNIQUES de READAPTATION	Directeur : M. le Professeur M. EYSSETTE
Département de BIOLOGIE HUMAINE	Directeur : M. le Professeur P.A. BRYON
Département d'INNOVATION et de COORDINATION PEDAGOGIQUE	Directeur : M. le Professeur LAVILLE

Fédération "Sciences"

INSTITUT des SCIENCES de la MATIERE (I.S.M.)	Directeur : M. le Professeur E. ELBAZ
INSTITUT des SCIENCES de l'INGENIERIE et du DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUES (I.S.I.D.T.)	Directeur : M. le Professeur J. DIMNET
INSTITUT de CHIMIE et BIOLOGIE MOLECULAIRE et CELLULAIRE (I.C.B.M.C.)	Directeur : Mme A. VARAGNAT, Maître de Conférences
INSTITUT d'ANALYSE des SYSTEMES BIOLO- GIGUES et SOCIO-ECONOMIQUES (I.A.S.B.S.E.)	Directeur : M. le Professeur J.M. LEGAY
INSTITUT des SCIENCES de la TERRE, de l'OCEAN, de l'ATMOSPHERE, de l'ESPACE et de l'ENVIRONNEMENT (I.S.T.O.A.E.E.)	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
U.F.R. des ACTIVITES PHYSIQUES et SPORTIVES (U.F.R.A.P.S.)	Directeur : M. le Professeur J. CAMY
I.U.T. - A	Directeur : M. le Professeur J. GIELLY
I.U.T. - B	Directeur : M. le Professeur J. PIVOT
Département de 1er Cycle Pluridisciplinaire Sciences	Directeur : M. P. PONCET, Maître de Conférences
Départements de 2ème Cycle :	
.. Sciences de la Vie et de la Terre	Directeur : M. le Professeur J.P. BLANCHET
.. Sciences pour l'Ingénieur	Directeur : M. le Professeur G. ASCH
.. Sciences de l'Analyse et de la Matière	Directeur : Mme le Professeur C. BARBIER-CHAPELET

*A tous ceux
que j'aime.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le groupe "Bombardement Ionique et Analyse de Surfaces" de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL).

Ma plus vive reconnaissance va à Monsieur J-P. Thomas, Directeur de Recherche au CNRS qui m'a accueilli, dirigé et constamment aidé. Ce travail lui doit beaucoup. Ses précieux conseils, sa bienveillance et sa rigueur scientifique m'ont toujours guidé vers une recherche de qualité. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie. Grâce à lui, j'ai eu la possibilité et le plaisir de travailler et discuter avec des chercheurs de différents laboratoires, ce dont je retire une expérience enrichissante. Le dévouement dont il fit preuve pour animer notre groupe fait l'objet de ma plus grande admiration et je souhaite que notre collaboration étroite se poursuive à l'avenir.

Je tiens à remercier Madame A. Percheron-Guegan, Directeur de Recherche au CNRS à Meudon Bellevue pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de ma thèse et pour avoir consenti à venir à Lyon pour juger ce travail.

Je prie Monsieur S. Della Negra, Directeur de Recherche au CNRS à l'IPN d'Orsay de trouver l'expression de ma gratitude pour avoir bien voulu examiner ce travail et pour sa présence dans le jury. Les discussions fructueuses que nous avons eues témoignent de son grand intérêt à ces travaux.

Monsieur E.A. Schweikert, Professeur à l'université de Texas A&M (Etats-Unis) me fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le temps qu'il m'a consacré et pour son attitude encourageante.

Messieurs les professeurs A. Hoareau et J-C. Poizat de l'université Claude Bernard Lyon I m'ont fait l'honneur de juger ce travail et de faire partie du jury. Je les en remercie bien sincèrement.

Mes remerciements s'adressent aux techniciens du groupe pour leur disponibilité et leur aide précieuse : Monsieur M. Lambert que j'ai sollicité plusieurs fois dans la partie expérimentale et Monsieur B. Lagrange dans le domaine informatique. Je remercie également Mademoiselle M. Fallavier.

Mes remerciements ne sauraient oublier les personnels des différents Services Techniques de l'Institut pour leur compétence et leur sympathie, en particulier le personnel de l'accélérateur Van de Graaff 4MV : Messieurs M. Ferrari, A. Gardon et C. Devesa.

Que Messieurs L. Vidal et D. Bensalah trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur aide précieuse. Ils ont su toujours préparer les cibles avec compétence, rapidité et bonne humeur.

Que Monsieur G. Fuchs trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et de mon amitié pour les nombreuses discussions que nous avons eues concernant les dépôts de SiO_x et d'agrégats de Sb réalisés dans son laboratoire au DPM de Lyon. La sympathique collaboration de son équipe avec la nôtre a pu être menée à bien et dans d'excellentes conditions grâce à son dynamisme.

Que Monsieur J-S. Danel du laboratoire (LETI) de Grenoble soit remercié pour l'élaboration des dépôts de chrome ainsi que Monsieur M. Treilleux du DPM pour les analyses en Microscopie Electronique en Transmission.

Messieurs R.A.B. Devine, J-P. Gonchond et surtout Madame Tissier du CNET de Meylan nous ont fourni en échantillons de $\text{SiO}_2(\text{P,B})$ préparés par CVD. Une telle contribution est bien entendu toujours essentielle. En ce qui concerne la caractérisation nous reconnaissons ici la qualité de la collaboration de Messieurs K. Wittmaack et W. Szymczak de l'Institut für Strahlenschutz de Neuherberg (RFA), ainsi que celle de Messieurs J-F. Muller et G. Krier du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de Metz.

J'ai apprécié la contribution importante de Monsieur B. Nsouli à la partie expérimentale de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié les plus sincères.

Qu'il me soit aussi permis de remercier tout le personnel du Service de Documentation que j'ai si souvent sollicité et tout particulièrement Messieurs M. Combe et Z. Hernaus.

Mes amitiés vont à tous les camarades du laboratoire et plus spécialement à M. Benmansour, A. Elkhakani et M. Massaq pour le soutien et la sympathie qu'ils m'ont manifestés depuis mon arrivée à l'Institut et pour la bonne ambiance qu'ils ont pu faire régner durant ces années.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière à ma fiancée Aouatif qui m'a aidé, encouragé et soutenue. J'ai également une pensée affectueuse pour mes parents, mes oncles et tous les membres de ma famille dont le soutien ne m'a jamais fait défaut depuis bien des années. Vous avez su contribuer à votre façon à l'aboutissement de ce travail que je vous dédie aujourd'hui.

A tous un grand merci plein de reconnaissance et d'admiration.

RESUME

Ce travail expérimental est consacré à l'étude de l'émission ionique secondaire résultant de la pulvérisation "électronique" induite par des ions argon de quelques MeV dans divers matériaux isolants inorganiques. Le choix de ces matériaux a essentiellement résulté de leur caractère "exemplaire" dans la description de certains aspects fondamentaux de l'émission (dépôt d'énergie et production-transport des ions, profondeur d'échappement) ou dans la perspective d'une application analytique.

En ce qui concerne la première catégorie, notre dispositif de spectrométrie par temps de vol a permis de mettre en évidence des processus d'émission différents pour les ions négatifs des sels alcalins, halogénures et sels oxygénés. Ces différences s'observent dans l'émission électronique qui accompagne l'émission ionique et dans les distributions angulaires respectives. Elles sont interprétées à travers deux processus de production différents: création de défauts pour les halogénures, radiolyse pour les sels oxygénés. Ces différences sont aussi observées sur la variation du rendement d'émission des ions caractéristiques en fonction de l'énergie des ions primaires.

Afin d'obtenir des valeurs fiables de la profondeur d'émission des ions secondaires, on a pu disposer de couches ultra-minces d'oxydes, en particulier SiO_x et oxyde de chrome, bien caractérisées: on peut ainsi faire état de valeurs inférieures à 1 nm. Dans le cas de dépôts d'agrégats dont on connaît bien la morphologie, comme ceux d'antimoine, on peut corrélérer le rendement d'émission secondaire au taux de recouvrement et mettre en évidence la sensibilité de l'émission à l'inhomogénéité de la couche (effet de grain).

L'application analytique de la détermination du phosphore dans l'oxyde de silicium (préparé par CVD) rend nécessaire la compréhension du rôle joué par les impuretés de surface dans la nature des espèces polyatomiques émises et sur l'intensité de leur émission. Dans cette optique, des études comparatives ont été menées utilisant le SIMS statique, l'ablation laser et la microanalyse nucléaire.

L'étude du phénomène de pulvérisation ionique induite par effet de champ, responsable d'une émission ionique plus connue sous le nom de "désorption spontanée" est présentée dans la partie expérimentale puisqu'elle résulte essentiellement des caractéristiques du système d'extraction. Nous montrons que le phénomène est essentiellement dû aux micropointes des bords de l'électrode d'extraction et que les adsorbats initialement présents ou résultant du vide résiduel sont à l'origine des ions accélérés par le potentiel d'extraction. De par ses analogies avec le SIMS statique, cette technique simple a été utilisée pour des informations complémentaires dans les études précédentes.

ABSTRACT

This experimental work is devoted to the study of the secondary ion emission as a consequence of the "electronic" sputtering induced in inorganic insulating material by MeV argon ion bombardment. These materials have been essentially selected on the basis of being "models" for some fundamental features of the process (energy deposit and ion production - transport, escape depth) or subjected to analytical applications.

Our first investigation deals with the negative ion emission process from alkali salts which features can be quite different from halides to oxygen salts. Such differences are observed from the electron emission which is detected in coincidence with the ion emission, as well as from their angular distribution. Two different processes are tentatively proposed: for the ions and electrons production, based on defect creation in the case of halides, radiolysis for the oxygenated salts. Accordingly, the emission yield variation as a function of the primary ion energy is totally different for the two materials.

In order to obtain reliable values of the depth of emission, ultra-thin oxide layers such as SiO_x and oxidized chromium have been characterized: values lower than 1 nm are reported. When layers result from cluster deposition, as for antimony, the morphology can be well defined. Then, from the correlation of the secondary ion emission to the coverage rate, a grain effect in the emission yield can be observed.

The analytical application of phosphorus determination into silicon oxide (CVD process) implies the understanding of the role played by surface impurities in the nature and intensity of the emitted polyatomic species. Accordingly, comparative investigations have been performed with static SIMS, laser ablation and nuclear microanalysis.

The field effect-induced sputtering phenomenon leads to a kind of ion emission better known as "spontaneous desorption": this effect is described in the experimental section since the characteristics of the phenomenon are set by the design of the extraction system. It is shown that microspikes present on the edge of the extraction electrode are required for the establishment of high local electrical fields. Then, on these sites, adsorbates initially present or resulting from the residual vacuum become polyatomic ions which can be accelerated towards the sample surface under the extraction potential. With such similarity with static SIMS, this simple technique has been used for complementary investigations in the preceding studies.

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION</i>	1
 <i>Chapitre I : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</i>	3
I - Accélérateur et voie de faisceau.....	5
II - Chambre d'analyse et cibles.....	8
II - 1. Chambre d'analyse.....	8
II - 2. Préparation des cibles.....	10
III - Détecteurs et spectromètre en temps de vol.....	12
III - 1. Détection des ions primaires.....	12
III - 2. Détection des ions secondaires.....	13
III - 3. Spectromètre.....	14
III - 3.1. Modes de fonctionnement.....	14
III - 3.2. Corrélation émission ionique-émission électronique.....	17
III - 3.3. Traitement des spectres de masse et mesures physiques.....	18
IV - Aspects spécifiques du spectromètre à temps de vol.....	19
IV - 1. Caractéristiques optiques.....	19
IV - 2. Emission spontanée associée au système de collections des ions secondaires.....	26
Références.....	37

 <i>Chapitre II : ETUDE COMPARATIVE DE L'EMISSION IONIQUE ET ELECTRONIQUE SECONDAIRE A PARTIR DE SELS DE CESIUM</i>	41
--	----

I - Distributions en amplitude des électrons et corrélation avec l'émission ionique.....	42
I - 1. Famille des halogénures de césium.....	43
I - 1.1. Distributions des électrons et des ions.....	43
I - 1.2. Evolution au cours du temps : vieillissement des cibles.....	44
I - 2. Famille des sels oxygénés de césium.....	46
I - 2.1. Distribution des électrons et des ions.....	46

I - 2.2. Cas particulier de CsClO_4	50
I - 3. Premiers éléments de comparaison.....	53
II - Distributions angulaires des électrons et des ions secondaires.....	55
III - Discussion.....	58
Références.....	62

***Chapitre III : PROFONDEUR D'ÉCHAPPEMENT DES IONS
SECONDAIRES EMIS À PARTIR DE FILMS
INORGANQUES ULTRA-MINCES.....***

.....	65
I - Introduction	67
II - Conditions d'élaboration des films.....	68
II - 1. Dépôts de chrome et SiO_x	68
II - 2. Dépôt d'agrégats d'antimoine	68
III - Résultats expérimentaux et discussion	71
III - 1. Couches de Cr/quartz	73
III - 2. Couches de SiO_x	76
III - 3. Couches d'agrégats de Sb/Si	81
Références	87

***Chapitre IV : CARACTÉRISATION DE COUCHES SiO_2 (P,B)
ÉLABORÉES PAR C.V.D.....***

.....	89
I - Position du problème.....	91
II - Résultats expérimentaux.....	93
II - 1. Comparaison avec l'émission ionique secondaire induite par laser ou ions de basse énergie.....	93
II - 2. Causes d'erreur en analyse PDMS.....	98
III - Discussion des résultats.....	107
Références.....	109

CONCLUSION.....	111
------------------------	------------

INTRODUCTION

L'émission ionique secondaire (EIS) sous bombardement d'ions lourds de quelques keV est un phénomène physique aujourd'hui bien interprété et largement utilisé à des fins analytiques avec la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). La pulvérisation (sputtering) du matériau, dont l'émission ionique est une manifestation, est un phénomène d'origine collisionnelle qui est prépondérant aux faibles vitesses des projectiles utilisés. En ce sens, l'EIS se manifeste quelle que soit la nature du matériau, les isolants posant néanmoins un problème important en raison de l'accumulation de charges apportées par les particules incidentes et non évacuées. A l'inverse, pour des ions lourds rapides (typiquement quelques MeV : $v > v_{\text{Bohr}}$) la pulvérisation n'est observée que dans des matériaux isolants. Elle résulte d'interactions avec les électrons du matériau cible suivant des mécanismes où la relaxation de l'énergie déposée n'est plus possible par phonons. L'éjection des molécules s'effectue alors par des mécanismes plus complexes. On parle de "sputtering" électronique et la détection de l'EIS est connue sous le sigle PDMS pour "Plasma Desorption Mass Spectrometry". Le terme est approprié pour l'éjection moléculaire observée dans les milieux organiques et cette technique rencontre un succès considérable dans l'identification de très grosses biomolécules pouvant être désorbées jusqu'à des masses supérieures à 70000 u.m.a. La spectrométrie de masse par temps de vol est la méthode la plus utilisée pour l'identification de telles masses.

Ce mémoire est essentiellement consacré à l'étude expérimentale de l'EIS induite dans des matériaux inorganiques isolants par bombardement d'ions Ar^{3+} d'énergie 9 MeV produits auprès de l'accélérateur VAN DE GRAAFF (4 MV) de l'IPN de Lyon. Le phénomène de désorption spontanée ou émission dans certaines conditions particulières du champ électrique local appliqué aux cibles (en l'absence d'ions incidents) a été aussi examiné.

Les dispositifs expérimentaux qui ont permis cette étude seront présentés au chapitre I. Une partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des caractéristiques de l'émission spontanée induite par une électrode d'extraction utilisée pour la collection des particules secondaires dans le système de détection par temps de vol. On insistera en particulier sur les caractéristiques optiques de ce dernier et sur les possibilités offertes d'étudier les distributions angulaires de l'émission.

Le chapitre II sera consacré à une étude comparative de l'émission ionique et électronique secondaire à partir des halogénures et sels oxygénés de césium. Dans une première partie nous présenterons les résultats des distributions du nombre d'électrons émis par impact et celle des ions associés à ces gerbes d'électrons. Dans la seconde partie nous comparerons les distributions angulaires aussi bien des ions que des électrons, obtenues par déplacement d'une fente verticale devant le détecteur de particules secondaires. Nous montrerons que, dans les deux cas, des caractéristiques différentes dans l'émission sont observées pour les deux familles de composés, correspondant à des effets différents du dépôt d'énergie.

Dans le but de déterminer la profondeur d'échappement des ions secondaires à partir de matériaux inorganiques, nous avons pu disposer de couches ultra-minces homogènes de chrome déposées sur du quartz et d'oxyde de silicium (SiO_x) déposées sur du chrome. L'étude des deux systèmes, décrite au chapitre III permet une détermination sans ambiguïté de cette profondeur qui n'excède pas 1 nm. Une même étude de l'évolution du rendement de l'EIS caractéristique de l'antimoine déposé à l'état d'agrégats (technique de dépôt LECBD), en fonction de l'épaisseur, permet des corrélations avec la morphologie de tels films, et partant de lier l'émission au mode de croissance.

Nous présenterons enfin une application analytique de la technique PDMS avec la détermination du phosphore dans des couches de silice où cet élément est incorporé au niveau du pourcent par la technique CVD. On montrera en particulier que les causes d'erreur dues à l'état de surface tiennent à la fois à la sélectivité, compte tenu d'une émission parasite plus ou moins importante d'oxyanions du silicium, et aux variations des rendements caractéristiques en fonction de la présence d'impuretés. L'emploi complémentaire de la désorption laser et du SIMS statique permettra une meilleure interprétation de ces effets et une plus grande sécurité des résultats analytiques.

CHAPITRE I

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - Accélérateur et voie de faisceau

L'emploi d'une source Penning à cathode froide au terminal de l'accélérateur Van De Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon est très bien adapté à nos contingences expérimentales, en particulier à travers la production d'ions argon. On peut en effet obtenir sur la cible des courants de l'ordre du nanoAmpère pour le projectile Ar^{5+} , quelques dizaines de nanoAmpère pour l'ion Ar^{4+} , dans d'excellentes conditions de stabilité. En fait, même si l'état de charge le plus élevé possible serait avantageux [1,2], tout en favorisant des faisceaux d'énergie par unité de masse atomique proche du maxima de la perte d'énergie électronique (de l'ordre du MeV/u, [3-5]), on a utilisé Ar^{3+} à 9 MeV ($\sim 70\%$ du maximum du pouvoir d'arrêt). En effet, c'est la particule pour laquelle une contamination accidentelle est très peu probable, alors que ce n'est pas le cas par exemple pour Ar^{5+} contaminé en $^{16}\text{O}^{2+}$. Les collimations destinées à réduire l'intensité, tel qu'on le verra plus loin, ne permettent pas d'éliminer ce problème.

Cette source Penning à cathode froide a été développée à partir d'un prototype conçu par Heinicke et al. [6] et adapté par Ferrari [7]. Dans son utilisation initiale pour la production d'ions azote 2 et 3 fois chargés, un canal d'extraction en tantale assure une durée de vie moyenne de 800 heures, durée réduite pour des ions plus lourds comme l'argon à cause de l'abrasion due à la pulvérisation de cette cathode par les ions du plasma. Le recours à un matériau plus léger comme le carbone a notablement amélioré cette performance qu'on peut estimer aujourd'hui à plus de 1200 heures.

Nous ne redécrivons pas ici les différents organes de guidage du faisceau dans la partie verticale de l'accélérateur. Nous rappellerons toutefois que pour une tension d'accélération V , limitée à 4 MV, l'actuel aimant à 90° peut être alimenté jusqu'à une intensité de 400A, ce qui compte tenu de ses caractéristiques : $I^2 = 3886 \text{ V.M/q}$, limite l'analyse de particules dont la masse par unité de charge M/q ne peut excéder $41/V$. Ainsi, alors que les ions Ar^{5+} peuvent atteindre 20 MeV et Ar^{4+} , 16 MeV, on atteindra seulement 9.2 MeV pour Ar^{3+} , 4.1 MeV pour Ar^{2+} et 1 MeV pour Ar^+ . Sur la voie de faisceau concernée, dont les éléments essentiels sont représentés sur la *figure 1*, deux systèmes de plaques indépendantes permettent de réduire géométriquement la taille et l'intensité du faisceau. Le premier, situé immédiatement en amont

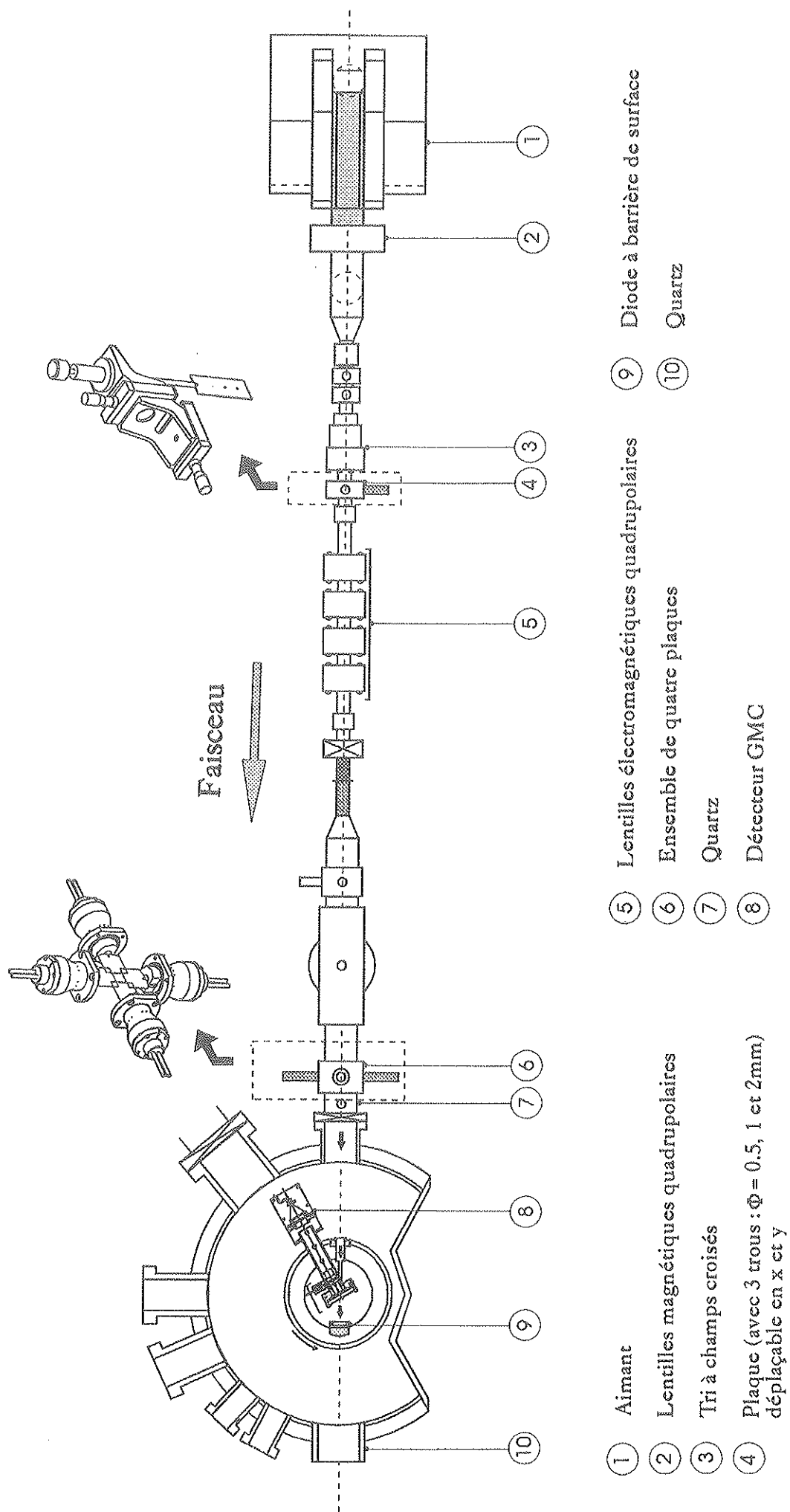


Figure 1 : Schéma d'une vue de dessus de l'ensemble de la voie de faisceau.
(représentés en insert : systèmes de collimation).

des lentilles magnétiques quadrupolaires, est constitué d'un ensemble de trois trous percés sur une plaque. On peut ainsi ajuster en x et y des ouvertures de 0.5, 1 et 2 mm de diamètre dans le plan focal objet des lentilles électrostatiques. Ce dispositif est essentiel à la suppression des trajectoires des faisceaux parasites et à la réduction de l'intensité sans devoir modifier les paramètres de la source. Le second dispositif est situé près de l'entrée de la chambre juste en amont du dernier quartz de visualisation sur la voie. Il est constitué d'un ensemble de deux plaques horizontales et de deux plaques verticales se tenant respectivement en opposition. Ces quatre plaques de faible épaisseur (0.1mm) permettent de définir une ouverture rectangulaire avec une résolution de 10 μm , grâce à un déplacement micrométrique à affichage digital. Une fois l'alignement validé, l'ajustement définitif du nombre de particules est ainsi réalisé de même que l'élimination optimale des particules diffusées par les bords des diaphragmes: un résultat typique consiste en une intensité de l'ordre de quelques centaines de particules par seconde avec un taux de diffusés inférieur au pourcent. Ces performances sont enregistrées comme on le verra grâce à un détecteur à barrière de surface placé dans l'axe du faisceau incident dont un spectre typique est représenté sur la *figure 2*.

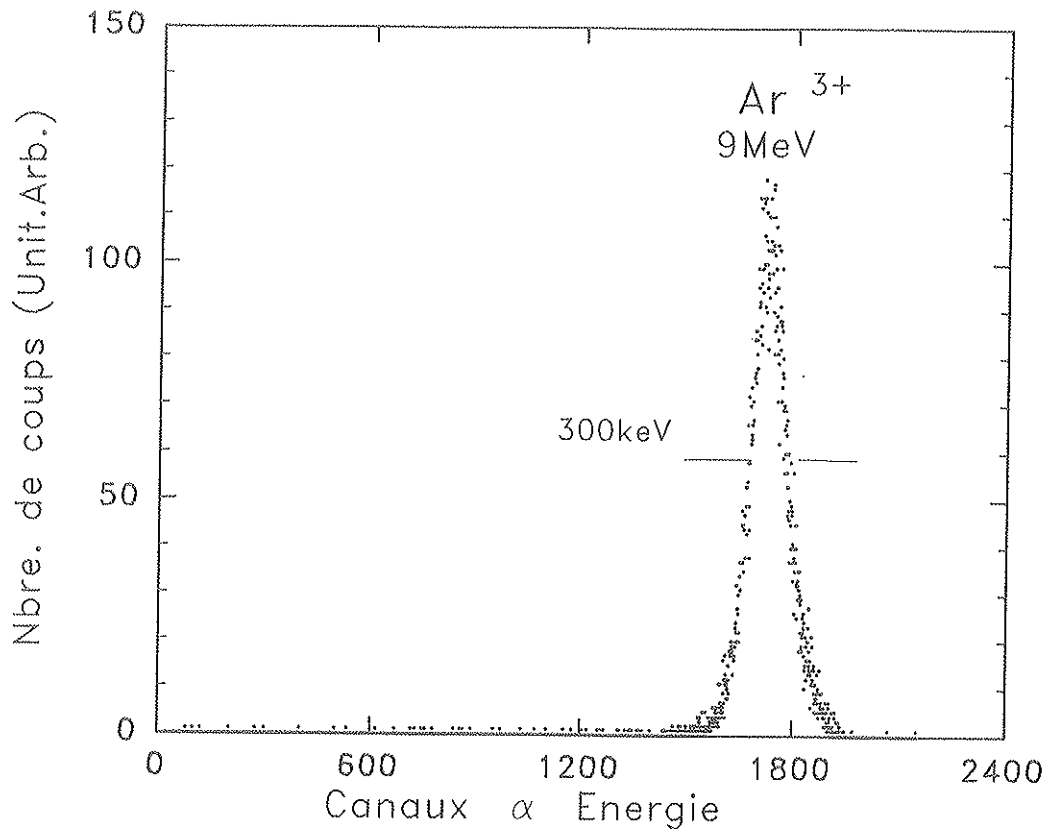


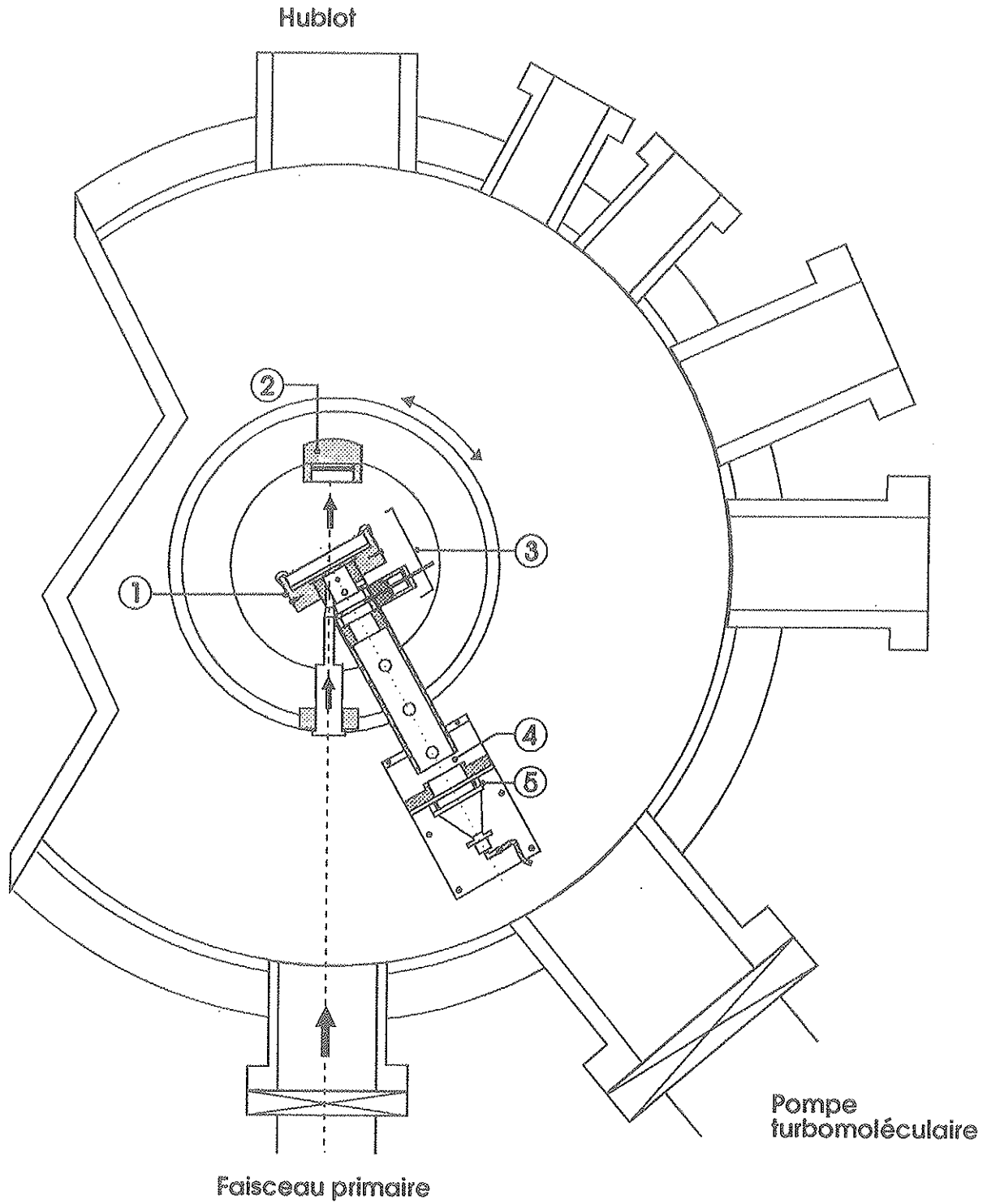
Figure 2 : Spectre en énergie des ions primaires (Ar^{3+} , 9MeV) mesuré avec une diode à barrière de surface.

Comme on le verra aussi dans la description du détecteur à temps de vol, il est essentiel de réaliser le meilleur alignement possible du "minifaisceau" ainsi obtenu sur l'axe optique du système de détection des ions secondaires. Après avoir défini par alignement laser, le point d'interception de l'axe géométrique du détecteur avec le plan de surface des cibles, on le matérialise par un trou de 0.5 mm sur un disque métallique en position sur le porte-cible. L'alignement est au premier ordre considéré comme satisfaisant quand le détecteur à barrière de surface n'enregistre pas de différence supérieure à la fluctuation moyenne de l'intensité en fonction du temps quand on interpose un tel disque sur le trajet du faisceau incident vers le détecteur. Cette procédure étant cependant limitée par la stabilité du faisceau et le diamètre du trou dans le disque, on dispose d'une procédure permettant et la mesure de l'écart avec le véritable axe optique et la mesure de la dimension du faisceau. Comme on le verra plus en détail plus loin, le déplacement d'une fente d'ouverture calibrée devant le détecteur circulaire des ions secondaires (galette de microcanaux), permet de telles mesures à partir de la distribution angulaire de tels ions secondaires. L'amplification d'un tel système optique permet ainsi d'apprécier des dimensions typiques du faisceau aussi faibles que 0.1 mm avec des écarts à l'alignement inférieurs à 10 μm (voir paragraphe IV.2).

II - Chambre d'analyse et cibles

II - 1. Chambre d'analyse

Une vue détaillée de la chambre d'analyse est présentée sur la *figure 3*. Le porte-échantillon est introduit sur l'axe central de cette chambre et vient coulisser dans une glissière définissant le plan de l'électrode d'extraction du détecteur à temps de vol. Ce plan fait un angle de 30° avec le plan vertical contenant le faisceau incident. Ce dispositif permet de maintenir le meilleur parallélisme possible entre la surface de l'échantillon et le plan de l'électrode d'extraction, condition nécessaire, avec la reproductibilité de la distance cible-électrode, au maintien des paramètres d'émission. La seconde condition est relativement facile à assurer de part la fixation de l'échantillon sur le porte-cible, alors que la première doit être vérifiée périodiquement: l'apparition d'un défaut de parallélisme aggravé par des déplacements va conduire à un décentrage de l'impact du faisceau par rapport à l'axe optique et à une dégradation éventuelle de la transmission avec la déformation des trajectoires des ions émis (voir plus loin). En revanche, une fois positionnée, la cible peut être déplacée verticalement avec une précision micrométrique assurée par un moteur pas à pas entraînant une courroie crantée débrayable. Si le système à temps de vol par rapport auquel vient se positionner la cible est fixe, le détecteur à barrière de surface, en aval de cette cible suivant l'axe du faisceau peut



*Figure 3 : Vue de dessus de la chambre d'analyse (échelle ≈ 2.5).
1- Glissière, définissant la position de la cible. 2- Diode. 3- Système d'électrodes d'extraction et de focalisation. 4- Emplacement de la plaque utilisée pour la mesure des distributions angulaires. 5- Détecteur GMC.*

pivoter autour de l'axe de la chambre par une commande extérieure. Les particules incidentes devant être collectées en transmission à travers des cibles d'épaisseur éventuellement différentes, on prendra soin de positionner le détecteur le plus près possible de la face de sortie de ces cibles (30 mm) pour éviter que des particules diffusées ne soient pas détectées. Comme on le verra, cette procédure est importante si l'on veut que l'émission électronique, sur la face avant de la cible, monitore le flux incident détecté par cette transmission.

D'autres manipulations peuvent être effectuées, le vide restant maintenu dans la chambre. Le couvercle est équipé de deux passages. Le premier est coulissant permettant ainsi le déplacement micrométrique en x ou en y d'une plaque percée d'une fente verticale ou horizontale, dans un plan parallèle à celui du détecteur à galettes microcanaux, le plus près possible de celui-ci. La mesure des distributions angulaires des ions et des électrons émis ainsi obtenue sera discutée dans le paragraphe suivant. Le second passage consiste en une vanne d'introduction de gaz reliée par un capillaire à l'intérieur de la chambre au bloc définissant le plan de l'électrode d'extraction sur lequel se plaque la cible. Ainsi, dans l'espace de 2mm devant la cible, on peut réaliser une pression partielle de gaz, éventuellement réactif comme l'oxygène.

Comme le montre *la figure 3*, le vide de la chambre est assuré latéralement par un système de pompe turbomoléculaire de 345 l/s. Avec l'aide d'un piège d'azote liquide monté sur le couvercle, ce dispositif permet d'atteindre 5×10^{-7} torr dans un volume relativement important et comportant de nombreux passages. Celui permettant l'introduction des échantillons n'est pas un des moindres et pour cette raison, un sas d'introduction permet d'éviter de casser le vide dans toute la chambre tout en assurant un temps raisonnable de pompage (15 mn par une pompe à diffusion d'huile de 135 l/s).

II - 2. Préparation des cibles

Les cibles inorganiques étudiées au cours de ce travail ont été préparées pour l'essentiel par évaporation sous vide. Cette technique a le mérite d'être mise en oeuvre sur divers types de substrats, en particulier minces, et de permettre des dépôts eux aussi minces et d'épaisseur bien contrôlée. La plupart des halogénures et des sels oxygénés alcalins peuvent ainsi être préparés à partir de poudres commerciales placées dans un creuset de tantale porté à haute température par effet Joule. Dans un vide typique de 5×10^{-6} torr, la vapeur se condense sur la partie froide du support de cible placé dans la même géométrie qu'un quartz oscillant qui permet la calibration en épaisseur. Il n'est pas aisé d'observer la morphologie de tels dépôts autrement qu'en microscopie optique à cause de leur nature isolante. Les halogénures alcalins ont en particulier une morphologie vermiculaire où de nombreux défauts mécaniques peuvent être présents. Pour des épaisseurs de l'ordre de $50 \mu\text{g.cm}^{-2}$, on est toutefois à l'abri de toute

inhomogénéité dans l'émission. Toutefois, et plus encore pour les sels oxygénés comme le perchlorate, on ne peut complètement éliminer l'hypothèse d'une décomposition partielle du produit durant l'évaporation ou au moins d'écart notable à la stoechiométrie de surface. Pour toutes les comparaisons où l'épaisseur du dépôt ou du substrat n'entraîne pas en jeu, on a pu recourir à des méthodes moins "sensibles". A l'évidence, la plus simple, quand elle est applicable, est la préparation de simples pastilles massives. Enfin, et pour tous les cas où le produit à analyser peut être dissous dans un solvant facile à vaporiser, nous avons eu recours à la technique d'électrospray [8]. Avec un solvant constitué d'un mélange méthanol-eau et pour des concentrations de l'ordre du g/l, la solution est placée dans le tube capillaire représenté sur l'illustration de la *figure 4*. On établit entre l'électrode placée dans ce capillaire et le support que constitue le substrat une tension typiquement de 10 kV sur une distance de 10 mm. Sous l'action du champ électrique présent à l'extrémité du capillaire, des gouttelettes chargées sont émises puis accélérées en direction du substrat. Leur évaporation en vol permet la formation de la couche formée à la pression atmosphérique. Il est beaucoup plus difficile avec cette technique de contrôler l'épaisseur du film formé. Le comportement de ces cibles n'est pas qualitativement différent de ce qu'on observe et qu'on présente dans ce travail avec des couches évaporées. Par contre des écarts quantitatifs sont notables, allant jusqu'à un facteur 2 dans l'émission de I^- en faveur du dépôt de CsI obtenu par électrospray. Bien entendu le support de tels dépôts doit être conducteur, ce qui explique qu'on a souvent utilisé des disques épais d'aluminium, encore qu'on puisse utiliser les films minces de mylar aluminisé.

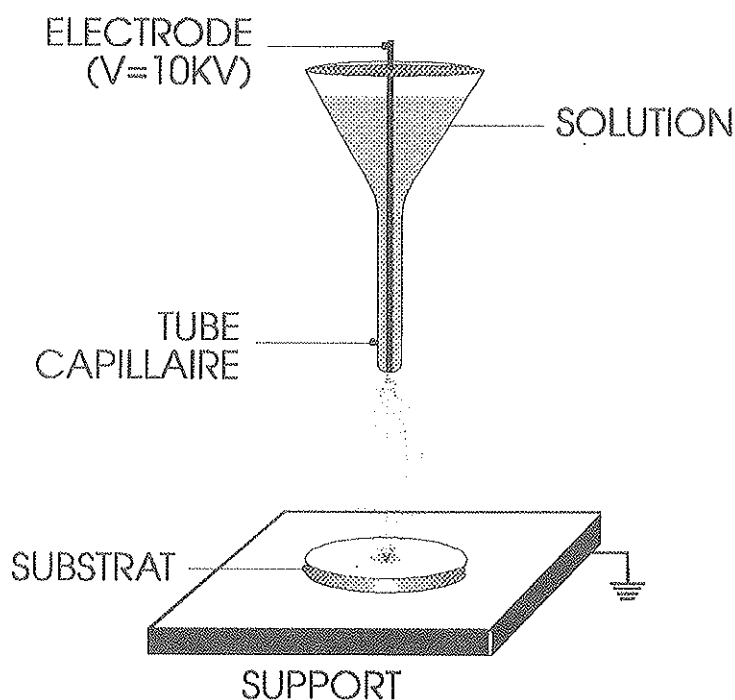


Figure 4 : Principe du dépôt par électrospray.

A l'exception de ces cibles où le substrat a déjà la géométrie requise pour se positionner correctement dans le porte-échantillons décrit au paragraphe précédent, pour les cibles de formes différentes, il faut impérativement respecter la distance entre la surface des cibles et le plan de l'électrode d'extraction ainsi que leur parallélisme si on veut que le champ électrique qui permet de collecter les ions secondaires soit le plus uniforme possible. Ceci est généralement réalisé par l'intermédiaire d'une pièce coulissante dans le porte-cible sur laquelle on colle l'échantillon à la laque à l'argent. On ajuste la profondeur de cet ensemble par plaquage sur un plan de référence matérialisant le plan de référence idéal de la cible. Cet ajustement mécanique est généralement suffisant pour peu que la partie de la cible touchant ce plan intercepte l'axe du faisceau incident.

III - Détecteurs et spectromètre en temps de vol

III - 1. Détection des ions primaires

On a déjà évoqué au paragraphe précédent les deux types de détecteurs utilisés dans ces expériences. On a vu en particulier que le détecteur à barrière de surface permettait la détection directe des faisceaux incidents. Compte tenu des médiocres résolutions attendues de la part d'ions aussi lourds que les ions argon (~ 300 keV), ce paramètre n'est pas prédominant dans ces expériences et le choix devrait plutôt se tourner vers des détecteurs de qualité moindre mais de relativement grande surface. L'intérêt de ce dernier point est que les réglages préalables ne sont pas exempts d'augmentation brusque d'intensité, ce qui conduit à l'apparition de dommages localisés à la zone d'impact du faisceau sur le détecteur. Sur ce point d'impact la réponse en énergie du détecteur est erronée et il est pratique de pouvoir la déplacer une fois les réglages initiaux effectués et les conditions opératoires sûres. Nous avons essentiellement utilisé une diode CANBERRA type SPD de 200 mm^2 de surface utile et de résolution de l'ordre de 300 keV pour des Ar de 9 MeV. Le préamplificateur couramment utilisé est un ORTEC 125 possédant une sortie lente et une sortie rapide identiques. La spectroscopie en énergie est assurée par un amplificateur linéaire TENNELEC 205A connecté à un codeur TENNELEC 100 MHz interfacé à la carte TMCA (ARIES) d'un micro-ordinateur PSH21 dans la mémoire duquel sont stockés les spectres en énergie. Il n'est pas utile d'avoir un préamplificateur de charge très rapide pour le signal en temps utilisé dans la détermination du temps de vol puisqu'il faudra de toutes façons passer par un amplificateur filtre temporel (TFA) avant de déclencher le discriminateur à fraction constante qui délivrera le signal logique dont la précision sur le déclenchement influera sur la résolution temporelle finale. Le temps de montée du signal d'entrée est ainsi de 20 ns, valeur prise en compte dans l'établissement du retard du discriminateur utilisé, ici un CANBERRA A 129.

III - 2. Détection des ions secondaires

Les ions secondaires, d'énergie déterminée par la tension d'accélération établie entre la cible et l'électrode d'extraction (typiquement 5 kV), sont collectés sur la face d'entrée d'un empilement de deux galettes à microcanaux montées en configuration chevron [9]. Celles que nous utilisons font 20 mm de diamètre et 0.48 mm d'épaisseur pour un diamètre moyen de canal de 12.5 μm , et leur métallisation est de type Ni-Cr. La répartition des tensions entre les faces de chaque galette comme entre les deux galettes est assurée par un pont diviseur, le schéma du dispositif complet étant représenté sur la figure 5. Le gain dans la multiplication d'électrons résultant de l'impact est de 10^3 à 10^4 par galette soit de 10^6 à 10^8 sur la face de sortie de la deuxième galette. Ainsi, la hauteur de l'impulsion, proportionnelle au nombre d'électrons collectés par l'anode, varie typiquement de quelques mV à quelques V suivant la particule secondaire détectée. Dans cette situation cependant, le temps de montée des impulsions est inférieur à 1 ns. Le temps de montée mesuré étant limité par la bande passante de l'oscilloscope (temps de montée réel ≈ 200 à 300 ps). L'enregistrement en médaillon de la figure 5 représente le signal typique délivré à la sortie du détecteur GMC.

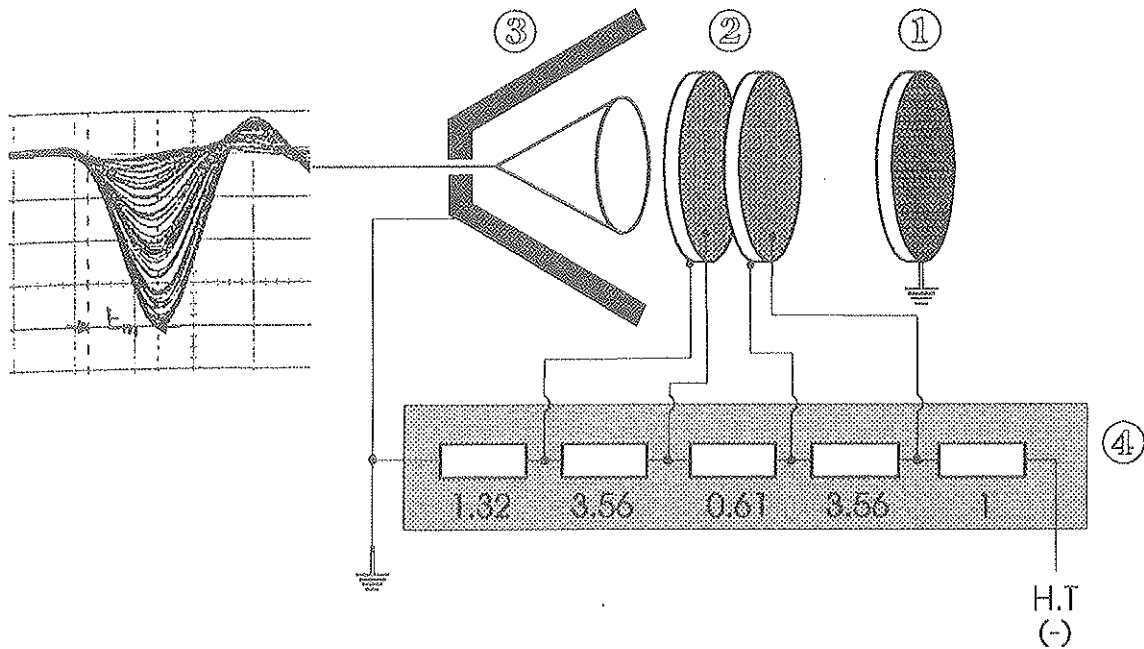


Figure 5 : Représentation schématique des différentes répartitions de tension sur le détecteur GMC. L'enregistrement en médaillon représente le signal typique délivré à la sortie de ce détecteur. 1- Grille 85% transmission. 2- Galettes microcanaux. 3- Anode. 4- Pont diviseur (les valeurs des résistances sont exprimées en MΩ).

On remarquera que cette configuration où l'anode, conique pour éviter les réflexions dans le transport du signal, est ramenée à la masse, impose que la face d'entrée du dispositif GMC soit à une tension relativement élevée (~ -2.3 kV). Pour garder l'électrode d'extraction et le système de transport à la masse, on doit placer une grille à la masse devant le détecteur. Ceci a pour inconvénient de détériorer la transmission de l'ensemble (85% de transmission pour la grille) et dans une moindre mesure de tenir compte de la zone de décélération ainsi créée (minime compte-tenu de la distance de décélération : 2 mm devant les 12.5 cm de base de vol).

III - 3. Spectromètre

III - 3. 1. Modes de fonctionnement

La détermination de la masse d'un ion secondaire à partir du temps qu'il met à franchir une distance donnée avec une vitesse constante repose ici sur la formulation élémentaire de ce temps en fonction de cette distance et de la tension accélératrice appliquée, soit :

$$T = 2.27 \ D \ \sqrt{\frac{M}{qV}}$$

avec T exprimé en ns si D est en mm, M en u, V en kV et q en unité de charge élémentaire. Ces conditions sont remplies en toute rigueur dans la zone à champ nul (de l'électrode d'extraction à la grille devant le GMC). Toutefois, la masse d'un ion secondaire de masse M et de charge q peut être calculée à partir de l'expression globale du temps de vol [13] :

$$T = \sqrt{\frac{2M}{q}} \left[\frac{S_1}{\sqrt{V_1}} + \frac{S_2}{\sqrt{4V_1}} + \frac{S_3}{V_3} \left(\sqrt{V_1} \sqrt{V_3} \right) \right]$$

où S_1 , S_2 et S_3 sont les longueurs des trois zones qui composent généralement la base de vol. la première zone (S_1) correspond à la distance, définie par la cible polarisée et l'électrode d'extraction, sur laquelle les ions sont accélérés. La seconde zone (S_2) dite zone de vol (ou de champ nul) constitue la partie où la vitesse est constante. La troisième zone (S_3) voit une accélération ou une décélération des ions par la différence de potentiel entre la surface du détecteur GMC et une grille à la masse. V_1 et V_3 sont les tensions appliquées respectivement sur la cible et la face d'entrée du GMC. les signes entre parenthèses s'appliquent aux ions négatifs qui décélérés sur la distance S_3 .

Les seules mesures fiables sont celles de l'instant d'arrivée des ions secondaires sur le GMC et celles de l'instant d'arrivée de l'ion incident sur la cible ou de toute autre particule

secondaire signant de façon systématique l'arrivée de cet ion incident. Il y aura donc plusieurs façons de déclencher la voie "start" suivant qu'on détecte directement ou indirectement l'arrivée de l'ion incident.

En ce qui concerne la voie "stop", la contingence physique essentielle, ainsi que l'ont montré les groupes d'Orsay et d'Uppsala [5,10], est que plusieurs signaux stop puissent être associés au même signal start en raison de la multiplicité de l'émission. Cette nécessité a justifié le développement d'un convertisseur temps-numérique (CTN) [12] en lieu et place d'un convertisseur temps-amplitude (CTA) pour permettre la mesure de plusieurs valeurs de temps de vol associés au même start. Le principe consiste en la mesure de différences de temps Δt_i entre un signal "start" et les signaux "stop" pendant une durée d'analyse donnée (variable entre 4 et 115 μ s), déclenchée par le signal start. Pendant cette période le CTN peut analyser jusqu'à 255 signaux stop, associés à des ions de temps de vol différents, avec un temps mort de 30 ns et une résolution comprise entre 0.5 et 4 ns par canal.

Nous allons discuter dans ce qui suit des procédures et des dispositifs permettant la détermination de ces temps de vol :

La première procédure correspond à la détection directe de la particule, ce qui n'est possible que si la cible est suffisamment mince et le détecteur suffisamment près pour permettre la transmission sans perte d'information et d'obtenir un signal logique à la sortie du discriminateur (voir précédemment). C'est ce qu'on appelle couramment le "start diode". Ce signal logique déclenche l'analyse du convertisseur temps-numérique (CTN) pour les signaux du GMC. Ces derniers peuvent bien entendu être indifféremment dus à des ions secondaires négatifs ou positifs suivant la polarisation de la cible.

Dans le cas où une détection directe de la particule incidente est exclue (cible épaisse par exemple), on peut toujours mesurer le temps de vol des ions négatifs exclusivement suivant le principe suivant. L'émission électronique ayant un rendement toujours supérieur à 100% (il y a toujours plus d'un électron émis par impact), et les électrons étant bien entendu les premiers à atteindre le GMC, à chaque particule incidente correspondra toujours l'arrivée de plusieurs électrons sur le GMC suivis ou non des ions négatifs secondaires émis sous l'impact. Le principe de la détection par "start électrons" consiste alors à diviser le signal du détecteur GMC au moyen d'un réseau triangulaire de résistances $3 \times 15 \Omega$ (voir *figure 6*) et de retarder une des deux voies. La voie non retardée aboutira à l'entrée start du CTN où seuls les signaux correspondants aux électrons valideront l'analyse pour l'ensemble des signaux stop transportés dans la voie retardée. Le spectre obtenu sera donc constitué de ces mêmes électrons suivis des ions négatifs. Les mesures de temps de vol s'effectuent relativement au pic des électrons. Les

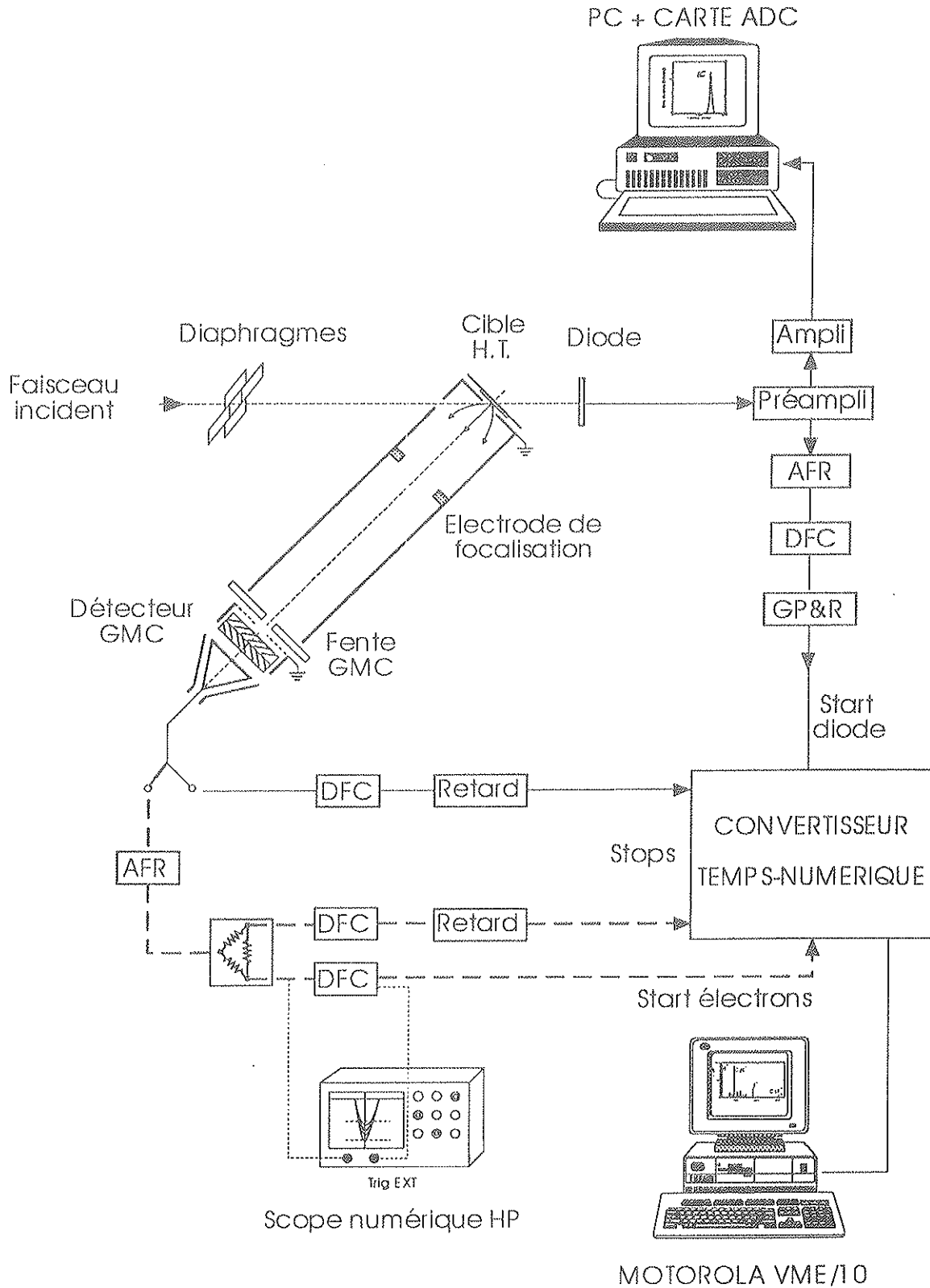


Figure 6 : Synoptique de l'électronique utilisée pour la spectrométrie de masse par temps de vol et pour la détection et la corrélation de l'émission ionique et électronique.

signaux logiques correspondants sont ici obtenus à partir de DFC (Discriminateur à Fraction Constante) adaptés aux temps de montée plus rapides (5 ns après passage dans l'ampli filtre) des signaux issus du GMC. Le DFC correspondant à la voie "start" peut fonctionner en mode seuil ou fenêtre (PHILIPS 730). Cette dernière option permet de discriminer les ions secondaires émis en fonction de l'amplitude du signal dû aux électrons émis simultanément, ainsi qu'on le verra dans ce qui suit.

III - 3. 2. Corrélation émission ionique-émission électronique

En mode fenêtre le DFC permet soit de sélectionner pour le déclenchement du start des signaux d'amplitude définie, soit de n'analyser que les ions secondaires correspondant à l'émission d'un nombre donné d'électrons sous l'impact de la particule incidente. Si toutefois cette option n'est pas disponible sur le DFC, il faudra alors procéder par différentiation en faisant varier le seuil du discriminateur.

Dans les deux cas, une calibration en amplitude est nécessaire. Nous avons utilisé pour l'ajustement un oscilloscope rapide 400 MHz (Hewlett-Packard 54502 A) déclenché par le signal du DFC et opérant en mode d'accumulation de trace. Bien entendu, la réponse en amplitude du GMC n'est pas linéaire en fonction du nombre d'électrons d'où la nécessité d'une autre calibration en nombre d'électrons. L'emploi d'un détecteur à barrière de surface à cette fin n'est pas exempt de difficultés ainsi que l'a montré B. Monart [11]. Si en principe il suffit de comparer l'énergie cédée dans le détecteur par x électrons d'énergie identique (déterminée par la polarisation de la cible), à celle cédée par des ions d'énergie connue (ex: alphas issus d'une source radioactive), cette comparaison est en fait critiquable. La difficulté tient au fait que l'énergie cédée dans le détecteur est toujours inférieure à l'énergie disponible à l'entrée du détecteur pour les raisons essentielles suivantes : 1) Une partie de l'énergie est perdue dans la couche morte du détecteur. Cette perte d'énergie est d'autant plus importante que cette couche morte est épaisse et/ou que l'énergie par électron est faible. 2) Les électrons rétrodiffusés dans le détecteur peuvent s'échapper et ne céder qu'une partie de leur énergie. Cependant, comme pour les autres particules chargées la probabilité de rétrodiffusion diminue quand l'énergie de l'électron augmente. On notera toutefois [11] que la mesure est d'autant plus affectée par ce phénomène que le nombre d'électrons simultanément détectés est grand. Un dernier paramètre est bien évidemment la transmission du système optique. On verra dans le paragraphe suivant comment on peut la déterminer. Nos résultats préliminaires sur les mesures d'électrons, également décrits au chapitre suivant, ont fait appel à deux détecteurs solides de fenêtres d'entrée d'épaisseur très différentes : 50 nm d'or pour le détecteur Canberra de type SPD 200-15-300 et 25 pour le détecteur Canberra de type SPD 150-15-100.

III - 3. 3. Traitement des spectres de masse et mesures physiques

L'ensemble des dispositifs électroniques permettant les opérations décrites précédemment est représenté sur la *figure 6*. Les spectres de masse obtenus sont stockés dans la mémoire centrale du calculateur MOTOROLA VME/10 interfacé au module CTN et des traitements simples de prédépouillement peuvent être effectués pendant les acquisitions. Pour des raisons pratiques, ces spectres archivés ensuite sur disquettes, sont dépouillés sur un calculateur MOTOROLA VME 133 sur lequel sont implémentés divers programmes de traitements automatiques comme "TDC". Avec ce dernier, une fois définie la tension d'accélération, la longueur de vol, deux masses caractéristiques bien connues et de valeurs suffisamment différentes avec les canaux correspondants sur le spectre, on fait apparaître sur l'écran :

1) La masse de chaque pic repéré par un curseur.

2) Le rendement net du pic considéré à partir de l'aire sous le pic, le fond étant défini par la position des curseurs, et déduit automatiquement dans l'opération.

* En ce qui concerne le premier point, les pics d'étalonnage sont souvent ceux caractéristiques des halogénures alcalins, étudiés au cours de ce travail, soit pour les négatifs I^- mais aussi H^- et C_2H^- , pour les positifs Cs^+ et H^+ . La résolution en masse est définie par :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2} \frac{T}{\Delta T}$$

où ΔT représente la largeur à mi-hauteur du pic dans le spectre de temps de vol. Compte tenu des caractéristiques de notre dispositif avec des valeurs plutôt faibles de la base de vol (125 mm) et de la tension appliquée (5 kV), les meilleures résolutions sont rassemblées dans le *tableau 1* pour quelques masses typiques.

M/q	M/ ΔM	ΔM
25 (C_2H^-)	83	0.30
79 (PO_3^-)	141	0.56
127 (I^-)	187	0.68

Tableau 1 : Résolution en masse de la détection de quelques ions émis sous bombardement d'ions Ar^{3+} 9 MeV à partir d'une cible de SiO_2 dopée phosphore et d'une cible de CsI.

D'autres facteurs peuvent contribuer à dégrader cette résolution, indépendamment des caractéristiques du détecteur. Ils sont essentiellement indicatifs de problèmes expérimentaux.

* En ce qui concerne le second point, on rappelle que le rendement mesuré, Y_{mes} , d'un ion donné est défini comme le rapport du nombre d'ions détectés au nombre de projectiles ayant frappés la cible pendant la mesure. Une correction à cette valeur mesurée est particulièrement nécessaire si la valeur s'avère mesurée élevée. Elle prend en compte la possibilité que plusieurs ions de même masse soient émis simultanément. Dans ce cas, et si aucun dispositif ne permet de le détecter, l'hypothèse d'une distribution poissonnienne est la plus couramment faite [13] et on aura :

$$Y_T = \frac{-1}{f} \text{Ln}(1 - Y_{mes})$$

où f représente l'efficacité globale de détection du système et Y_T le rendement total de désorption d'un ion donné. Il importe de remarquer que la limite de cette correction se situe à $Y_{mes} = 63\%$ pour une efficacité de détection de 100%.

IV - Aspects spécifiques du spectromètre à temps de vol

IV - 1. Caractéristiques optiques

L'ensemble du système de détection par temps de vol est représenté sur la *figure 7*. Le faisceau de particules incidentes fait un angle de 30 degrés avec la normale à la cible, ce qui constitue un compromis acceptable pour l'encombrement dans la chambre de réaction et pour son alignement sur l'axe optique du dispositif (voir *figure 3*). La tension accélératrice des ions secondaires est établie entre la cible qui est polarisée et une électrode d'extraction de 5 mm de diamètre placée à 2 mm de la cible, à la masse comme l'ensemble du système de transport. La tension appliquée est typiquement de 5 kV et n'excède guère 15 kV pour la tenue des passages électriques. Pour des raisons que nous allons détailler par la suite, les trajectoires des ions ou électrons émis peuvent plus ou moins diverger de l'axe optique et ne pas intercepter le plan du détecteur GMC d'où une perte de transmission. Une électrode de focalisation permet dans certaines conditions [14] de refocaliser ces trajectoires. Après accélération les particules se déplacent à l'intérieur d'un tube blindé également représenté sur la *figure 7*. Comme on l'a déjà expliqué dans la description de la chambre d'analyse, on peut interposer devant le détecteur GMC une fente horizontale ou verticale.

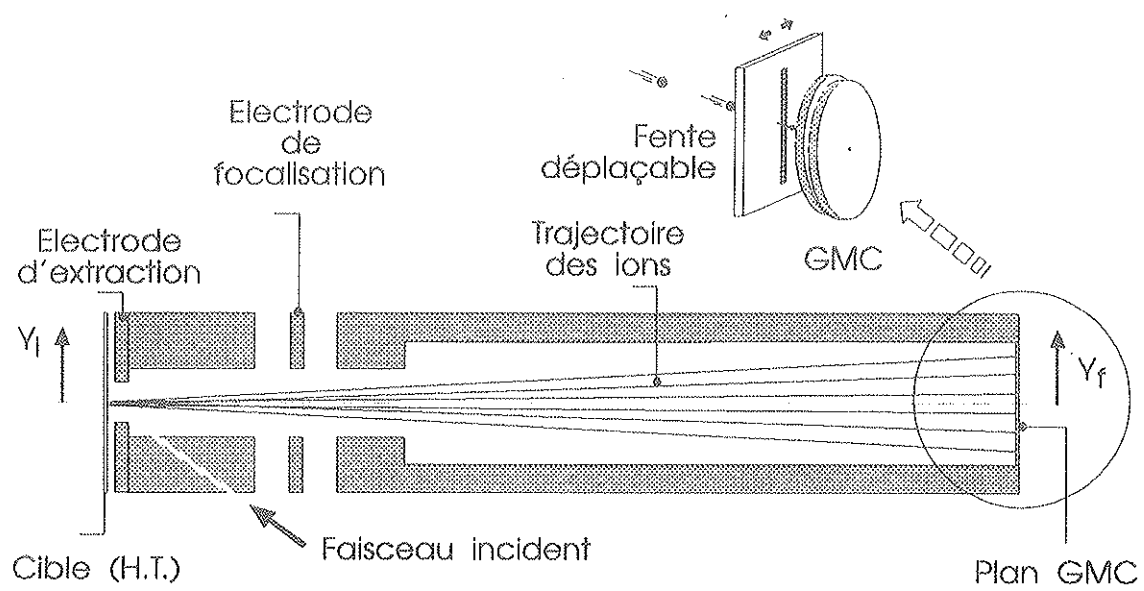


Figure 7 : Vue schématique de l'ensemble du système de détection par temps de vol .

On peut montrer qu'un tel dispositif, schématisé sur la *figure 8*, peut être assimilé à une lentille-trou électrostatique divergente, la surface de la cible représentant un plan conducteur équipotentiel [15]. Dans le cas idéal d'une particule émise sans énergie, normalement à la cible ($\theta_0 = 0$) et hors de l'axe de révolution, la trajectoire en sortie de la lentille aura une pente Y_i/f par rapport à cet axe, Y_i représentant la distance du point d'émission à l'axe et f la distance focale de la lentille trou. A l'impact sur le détecteur GMC, la distance à l'axe sera donc :

$$d_F = \frac{Y_i}{f} (L + f)$$

Si dans les mêmes conditions, la particule est émise avec une énergie initiale E_0 et un angle d'émission θ_0 , sa trajectoire interceptera le plan du GMC à la distance Y_f de l'axe, telle que :

$$Y_f = d_F + d_F'$$

On peut aussi écrire:

$$d_F' \approx L \theta_F$$

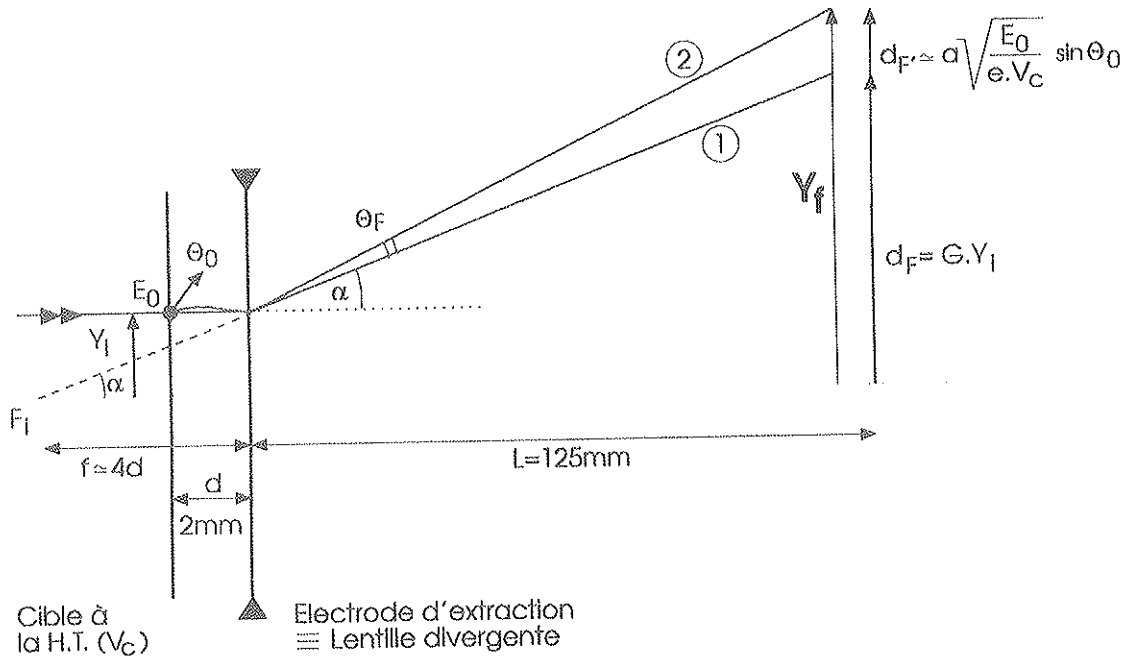


Figure 8 : Schéma représentatif des trajectoires d'une particule émise hors de l'axe de révolution du système de détection à partir d'une distance Y_i à l'axe:

- (1) avec une énergie E_0 ou angle d'émission θ_0 nul.
- (2) avec une énergie E_0 et angle d'émission θ_0 donnés.

en déduisant θ_F de la relation de Lagrange-Helmholtz, avec une bonne approximation :

$$\sin \theta_F \approx \frac{3}{2\sqrt{1000}} \sqrt{\frac{E_0}{e \cdot V_c}} \sin \theta_0$$

si on exprime E_0 en eV et V_c la tension d'accélération en kV.

Finalement, on pourra exprimer l'accroissement de l'écart par rapport à l'axe de révolution par

$$Y_f \cong G \cdot Y_i + a \sqrt{\frac{E_0}{e \cdot V_c}} \sin \theta_0 \quad (1)$$

où G et a sont deux facteurs qui ne dépendent que de la géométrie du système de détection. Pour $L = 125$ mm et $f \cong 4$ d = 8 mm, G et a auront les valeurs respectives de 16.6 et 5.93. De telles valeurs numériques peuvent être directement obtenues par des programmes de simulation des trajectoires tel SIMION [16]. Pour diverses valeurs de Y_i , V_c , θ_0 et E_0 on peut retrouver les valeurs de G et a qui sont respectivement 17.55 et 6.48. Nous pouvons ainsi considérer l'équation (1) comme correcte et assimiler notre système optique à une lentille divergente de "grandissement G ". La dispersion de l'image de chaque point d'impact à Y_i de l'axe sera donnée par le deuxième terme de l'équation (1).

En anticipant sur nos résultats et en accord avec d'autres résultats expérimentaux [17-18], nous pouvons considérer que l'émission à partir d'halogénures alcalins ne présente pas de direction privilégiée (θ_0 proche de 0) avec une énergie d'émission de l'ordre de quelques eV [19-20]. Ainsi pour l'émission de Cs^+ avec une énergie initiale de 2 eV et un angle d'émission de 7° , à partir d'une cible de CsI polarisée à 4 kV, on pourra prédire l'incidence d'un décalage du point d'impact de $Y_i = 0.5$ mm. Sur le détecteur GMC ce décalage atteindra 9.33 mm, essentiellement à attribuer au premier terme de l'équation (1). La mise en évidence et surtout la compensation de ce décalage sont la raison de l'existence de l'électrode de focalisation qui est en réalité une lentille de Einzel unipotentielle à 3 diaphragmes de ϕ_{\max} 12 mm placée à 17 mm de l'électrode d'extraction. On peut remarquer que les simulations de SIMION permettent d'interpréter les valeurs optimales de la tension à appliquer sur cette électrode. En particulier, il avait été montré [14] qu'au-delà de 3, 3.5 kV, le rendement en ions secondaires décroissait à nouveau. C'est à peu près ce que prédit SIMION dans le cas d'un décentrage important (± 2.1 mm) et pour des valeurs d'angle d'émission pouvant atteindre 60° , l'énergie initiale pouvant atteindre 2 eV.

A l'inverse, si l'on veut observer la distribution angulaire des ions émis, il faudra avoir le meilleur centrage sur l'axe géométrique du système, mais même dans ce cas on peut se poser la

question de la taille finie du faisceau. Avec un diamètre ΔY_i et une émission à $\pm \theta_0$ pour une énergie initiale de E_0 , on pourra déduire de l'équation (1), la valeur de l'élargissement sur le GMC :

$$\Delta Y_f = G.\Delta Y_i + 2a\sqrt{\frac{E_0}{e.V_c}} \sin \theta_0$$

On en conclut que pour un faisceau de diamètre typique 0.1 mm, un décalage jusqu'à 0.25 mm par rapport à l'axe géométrique n'a pas d'incidence détectable sur la détermination des distributions angulaires de la plupart des matériaux inorganiques étudiés ici.

Ainsi pour décrire la distribution angulaire des ions et des électrons secondaires émis à l'impact du faisceau incident, nous avons opté pour le système mécanique d'une fente mobile devant le détecteur GMC à 5 mm de celui-ci (voir *figure 7*). Cette fente est fixée sur la tige rigide d'un goniomètre qui permet son déplacement dans les 3 directions avec une reproductibilité de l'ordre de la dizaine de micromètres. Dans sa longueur la fente couvre tout le diamètre du détecteur soit 20 mm, la largeur est de 0.2 ou 0.5 mm. Son orientation dépend du sens de déplacement, horizontal ou vertical.

Afin d'estimer l'incidence de la dimension du faisceau incident ΔY_i , nous avons choisi les deux situations extrêmes rencontrées dans le cas d'un dépôt organique bien étudié par ailleurs, le LHRH (Luteinizing Hormone Releasing Hormone : $C_{55}H_{75}N_{17}O_{13}$) de masse 1182 u. Sur la *figure 9* est représentée la distribution angulaire des ions positifs $[M+H]^+$ telle qu'elle résulte du déplacement de la fente verticale. On constate que, si le faisceau est bien aligné sur l'axe, la direction d'émission privilégiée n'est pas la normale à la cible ce qui a été observé avec une résolution moindre par Ens et al.[21]. Les distributions de l'ion négatif de masse 1145u ($\{[M-H]-2H_2O\}^-$), comme celle du fragment de masse 26u (CN^-), sont caractéristiques d'une direction d'émission normale à la surface et confirment le bon alignement du faisceau. On remarquera dans cette expérience que ces deux distributions sont centrées au même point seulement distant de 0.2 mm du centre géométrique du GMC, ce qui correspond à un décentrage du faisceau incident par rapport à l'axe optique du système de détection par temps de vol de seulement 10 μm . On notera aussi que la largeur de ces distributions est la plus étroite que nous ayons rencontré au cours de ce travail. En conséquence, on peut en déduire une limite supérieure (pas de contribution d'angle ni d'énergie d'émission) à la dimension du faisceau incident, soit 0.1 mm. Ces distributions, jamais obtenues à ce jour, serviront donc de référence pour estimer les paramètres d'émission d'autres cibles. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, aucune dissymétrie n'a pu être mise en évidence dans le plan vertical, comme le montre le résultat de la *figure 10* où les distributions angulaires des ions SO_2^- et I^- émis à

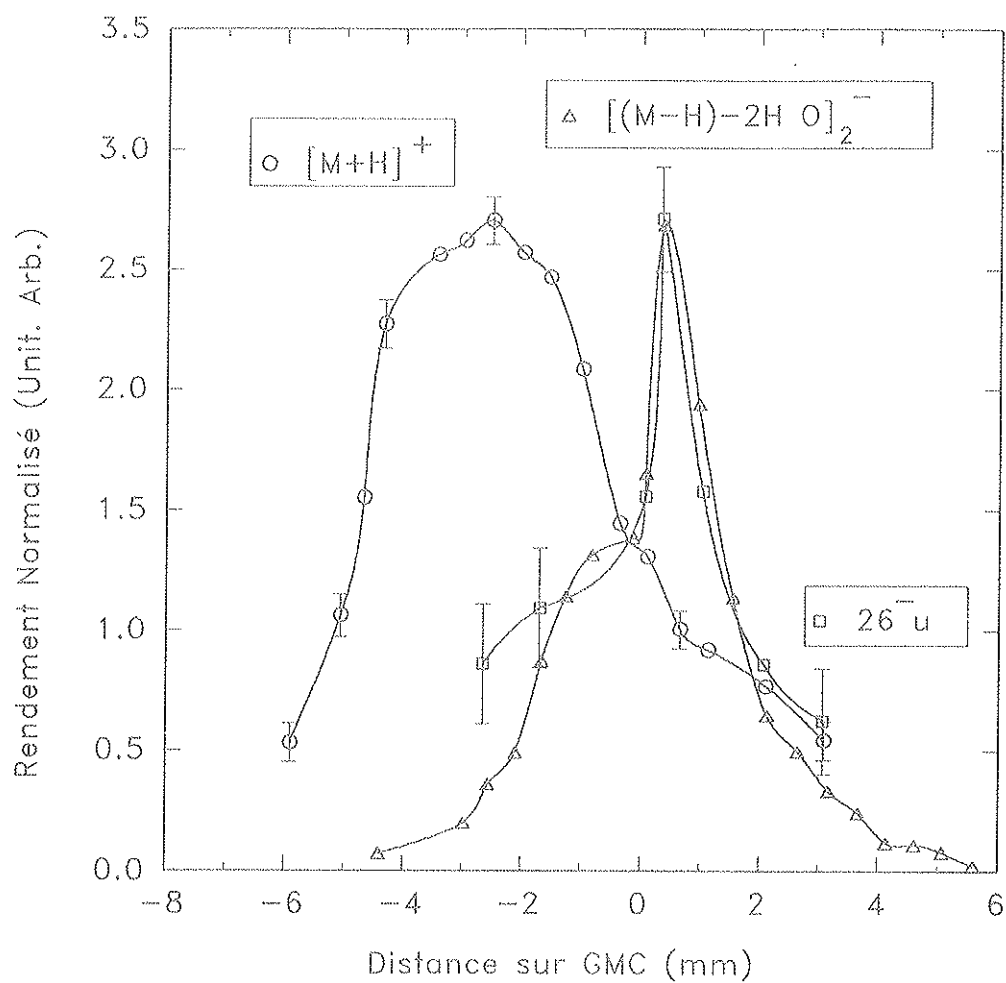


Figure 9 : Distributions angulaires horizontales, des ions négatifs et positifs émis à partir d'une cible organique de LHRH ($M=1182$ u.) obtenues par déplacement d'une fente verticale (largeur 0.5 mm) devant le GMC. La valeur 0 sur l'échelle horizontale indique la position du centre géométrique du système de détection.

partir de Cs_2SO_4 et CsI sont symétriques, alors qu'elles sont différentes dans le plan horizontal (voir chapitre suivant).

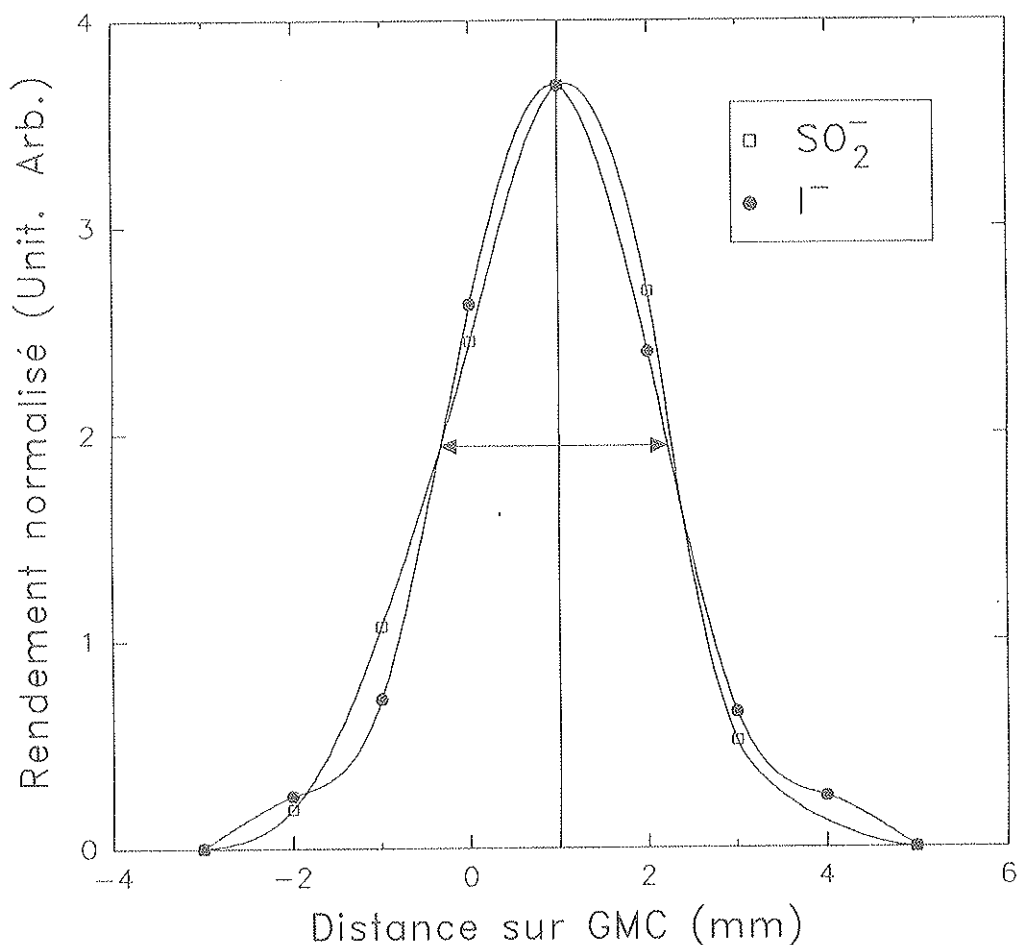


Figure 10 : Distributions angulaires verticales, des ions SO_2^- et I^- , émis respectivement à partir de Cs_2SO_4 et CsI , obtenues par déplacement d'une fente horizontale (largeur 0.5 mm) devant le GMC. La valeur 0 sur l'échelle horizontale indique la position du centre géométrique du système de détection.

Quoiqu'apparemment lourde, cette technique est très compétitive au regard de celle du groupe d'Uppsala [17] et de celle du groupe de Darmstadt [18]. Dans le premier cas, on utilise des plaques déflectrices placées dans la zone de vol pour établir de telles distributions, dans le second, un détecteur à localisation est employé. Nous nous intéressons à cette dernière solution, en notant cependant qu'une des limitations actuelles dans l'obtention simultanée de la position et du temps de vol semble être le fait qu'il faut environ 2 μs entre deux ions à traiter issus du même impact [22]. Le fait que notre système offre la possibilité de disposer de microfaisceaux [14] pourrait ainsi apporter des précisions supplémentaires sur les valeurs de l'angle et (ou) de l'énergie d'émission.

IV - 2. Emission spontanée associée au système de collections des ions secondaires

L'intérêt du mode de détection des ions négatifs par "start électrons", tel qu'il a été défini précédemment, tient à la certitude qu'il y a toujours assez d'électrons permettant de détecter l'arrivée de la particule incidente. Mais en l'absence de tout faisceau incident il existe aussi une émission d'électrons suivie d'une émission d'ions corrélés, induite par la simple action du champ électrique entre la grille d'extraction et la cible [23]. Ce phénomène a reçu le nom de désorption spontanée et peut comme on le verra conduire à des spectres parfaitement exploitables comme l'illustre la *figure 11*. Il est aussi observé pour les ions positifs, ce dernier

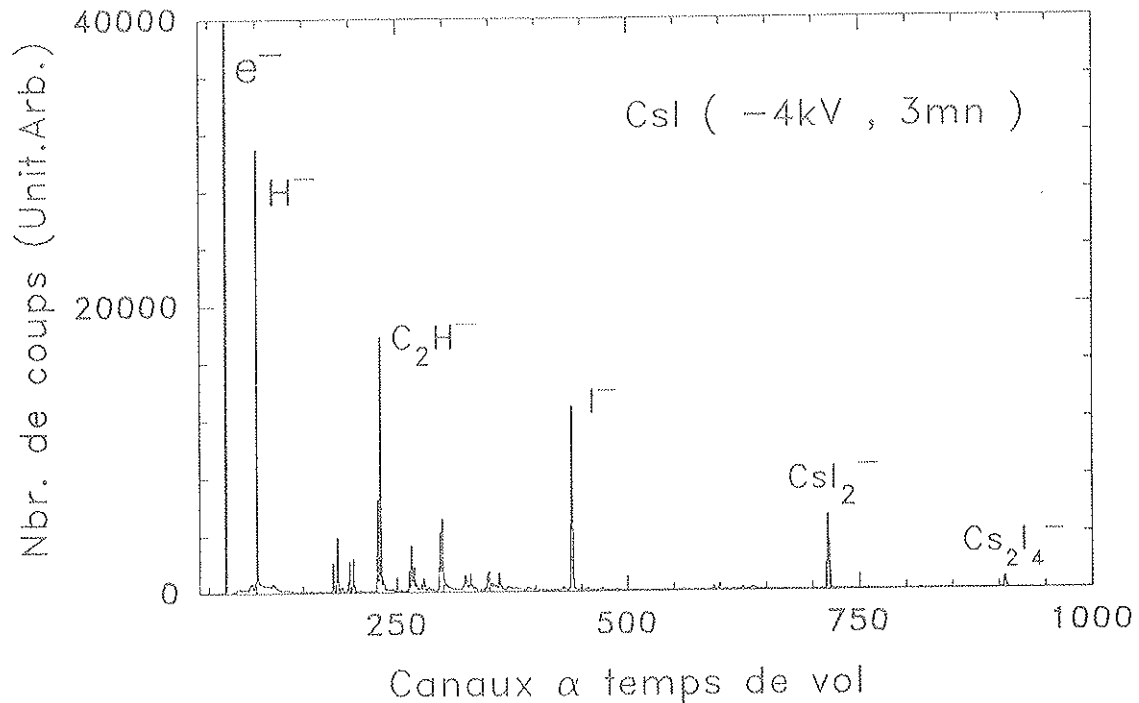


Figure 11 : Spectre de masses d'ions négatifs émis en désorption spontanée à partir d'une cible de CsI polarisée à -4 kV. Temps d'acquisition 3 minutes.

cas étant plus compliqué à observer puisque les starts correspondent à toute particule qui atteint la première le détecteur pour un événement observé, soit la plus rapide (la plus légère) pour cet événement. Le phénomène existe également avec des extracteurs sans grille [14,29] et l'utilisation d'une électrode d'extraction sans grille peut conduire à des taux d'émission (relatifs à l'émission électronique) supérieurs à ceux rapportés avec des grilles. Dans cette étude, il a été montré pour la première fois que le phénomène présentait une décroissance avec le temps, très rapide dans la première heure de polarisation, pour se stabiliser par la suite [14]. C'est ce qui est montré sur la *figure 12* pour les principaux ions secondaires émis à partir d'une cible de CsI. Une des grandes conclusions de ces premières expériences avait été de mettre en cause

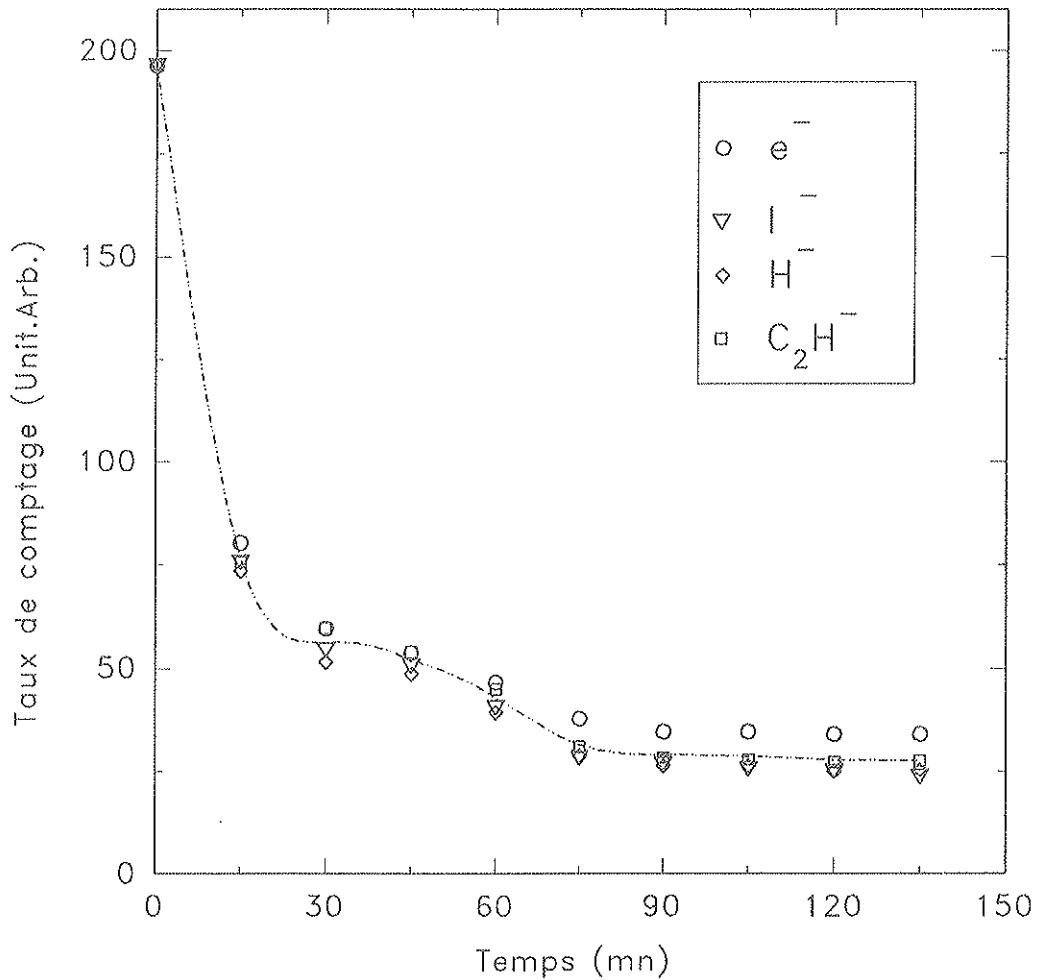


Figure 12 : Evolution en fonction du temps, du taux d'émission des ions H^- , C_2H^- et I^- ainsi que des électrons (start) émis spontanément d'une cible de CsI (électrode d'extraction de diamètre 10 mm en laiton). Ces taux d'émission sont normalisés au taux d'émission des électrons à $t=0$.

l'état de surface aussi bien des fils de la grille que des bords de l'électrode. Nous avons donc essayé de préciser ce concept du rôle de l'état de surface, aussi bien pour minimiser un phénomène qui parasiterait des mesures de faibles rendements par start "électrons" que pour lui conférer une efficacité maximale dans la perspective d'une source d'excitation particulièrement simple.

Un moyen simple de générer des aspérités mécaniques de façon relativement reproductible est d'emboutir des feuilles minces. La nature du matériau est alors prépondérante comme le montrent les résultats obtenus sur du laiton et de l'acier inoxydable, à partir d'échantillons de 0.1 mm d'épaisseur dans lesquels on a découpé une ouverture circulaire de 4 mm de diamètre. Comme le montre *le tableau 2*, l'émission spontanée induite sur un dépôt de CsI se caractérise, après stabilisation en fonction du temps de polarisation, par des valeurs de taux d'émission par seconde très différentes pour les deux matériaux, aussi bien pour les électrons que pour les ions. A ces différences d'intensités, attribuables essentiellement aux différences mécaniques, s'ajoutent des différences de rendement ion/gerbe d'électrons qui peuvent traduire tout aussi bien une influence de la géométrie des défauts mécaniques que de certains paramètres physiques du matériau (travail de sortie, coefficient d'adsorption des

<i>Nature de l'électrode d'extraction utilisée.</i>	<i>Taux d'émission (Nbr./s) et rendements Y(%)</i>	e^-	H^-	C_2H^-	I^-
<i>Laiton</i>	<i>Taux d'émission (Nbr./s)</i>	1307 ± 25	72 ± 2	53 ± 3	36 ± 2
	Rendement	100 %	$(5.5 \pm 0.3)\%$	$(4.1 \pm 0.3)\%$	$(2.8 \pm 0.2)\%$
<i>Acier inoxydable</i>	<i>Taux d'émission (Nbr./s)</i>	171 ± 2	5.7 ± 0.2	3.6 ± 0.1	1.9 ± 0.1
	Rendement	100 %	$(3.3 \pm 0.1)\%$	$(2.1 \pm 0.1)\%$	$(1.1 \pm 0.1)\%$
<i>Lames de rasoir</i>	<i>Taux d'émission (Nbr./s)</i>	111	4.7	2.3	1.5
	Rendement	100 %	4.2 %	2.3 %	1.5 %

Tableau 2 : Comparaison du taux d'émission et du rendement des particules émises en désorption spontanée à partir d'une cible de CsI, polarisée à -4kV, en utilisant des électrodes d'extraction (épaisseur 0.1 mm, diamètre du trou 4 mm) en laiton, acier inoxydable ou quatre lames de rasoir neuves (ouverture rectangulaire).

impuretés présentes ou résultant du vide résiduel...). Ce rôle prépondérant de l'effet de pointes est bien illustré dans la définition d'une ouverture rectangulaire par quatre lames de rasoir neuves, avec laquelle on retrouve, comme le montre aussi *le tableau 2* des valeurs proches de celles de l'électrode d'acier inoxydable. Il est surtout intéressant de constater que les rendements sont eux dans des rapports très proches : comme les défauts mécaniques sont manifestement différents, il semble bien qu'on mette ainsi en évidence le rôle de la nature du matériau dans l'émission.

Si maintenant à l'inverse on s'arrange pour obtenir un état de surface le plus exempt d'aspérités (trou à bords arrondis dans une plaque plus épaisse et poli mécaniquement et chimiquement), on peut observer une diminution de l'émission de plusieurs ordres de grandeur. C'est ce qui est montré dans l'exemple de la *figure 13* dans le cas d'une électrode de laiton ($\Phi_{\text{trou}} = 4\text{mm}$) et pour la même cible de CsI ($\Phi_{\text{dépôt}} = 24\text{mm}$).

Un tel résultat permet de comprendre les conclusions du groupe d'Orsay sur les différences grille-électrode dans les premières expériences de désorption spontanée [24]. En fait, un simple traitement aux ultra-sons dans un solvant tel l'acétone suffit à diminuer de plusieurs ordres de grandeur le phénomène, comme ceci a été constaté de façon extrêmement spectaculaire pour les lames de rasoir. La moindre efficacité de ce traitement pour les grilles pourrait simplement provenir de la valeur beaucoup plus importante des ouvertures et bien entendu de la nature du matériau de ces grilles (molybdène dans notre cas). Ce n'est qu'assez récemment que de cet aspect du problème a été envisagé : le groupe d'Erlangen [25] a utilisé l'abrasion ionique des grilles pour mettre en évidence le rôle de la grille dans le processus sans évidemment être en mesure de différencier le rôle des adsorbats et celui de la microrugosité. Toutefois ces expériences en ultra-haut vide (8×10^{-10} Torr) constituent une étape décisive à la compréhension de ces paramètres respectifs.

Afin de conforter l'interprétation du phénomène par un mécanisme de pulvérisation ionique induite par effet de champ des microrugosités sur les bords de l'électrode (FAIS : field assisted induced ion sputtering), nous avons procédé en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons suivi le rendement d'émission caractéristique de cibles de diamètres différents. Avec une électrode de 0.1 mm d'épaisseur et de 16 mm de diamètre et à bords aigus, nous avons étudié le rendement "stabilisé" de I^- à partir de dépôts circulaires de CsI réalisés dans des conditions identiques par évaporation sur un substrat d'aluminium, avec des diamètres de dimensions croissantes entre 2 et 14 mm. La *figure 14* montre à l'évidence que, pour une tension d'extraction de - 4 kV, la surface concernée par le phénomène se présente comme un anneau dont les diamètres extrêmes sont sensiblement égaux respectivement à 2.5 et 10 mm. Dans un deuxième temps, à partir du dépôt de 2 mm de diamètre, l'augmentation de la tension

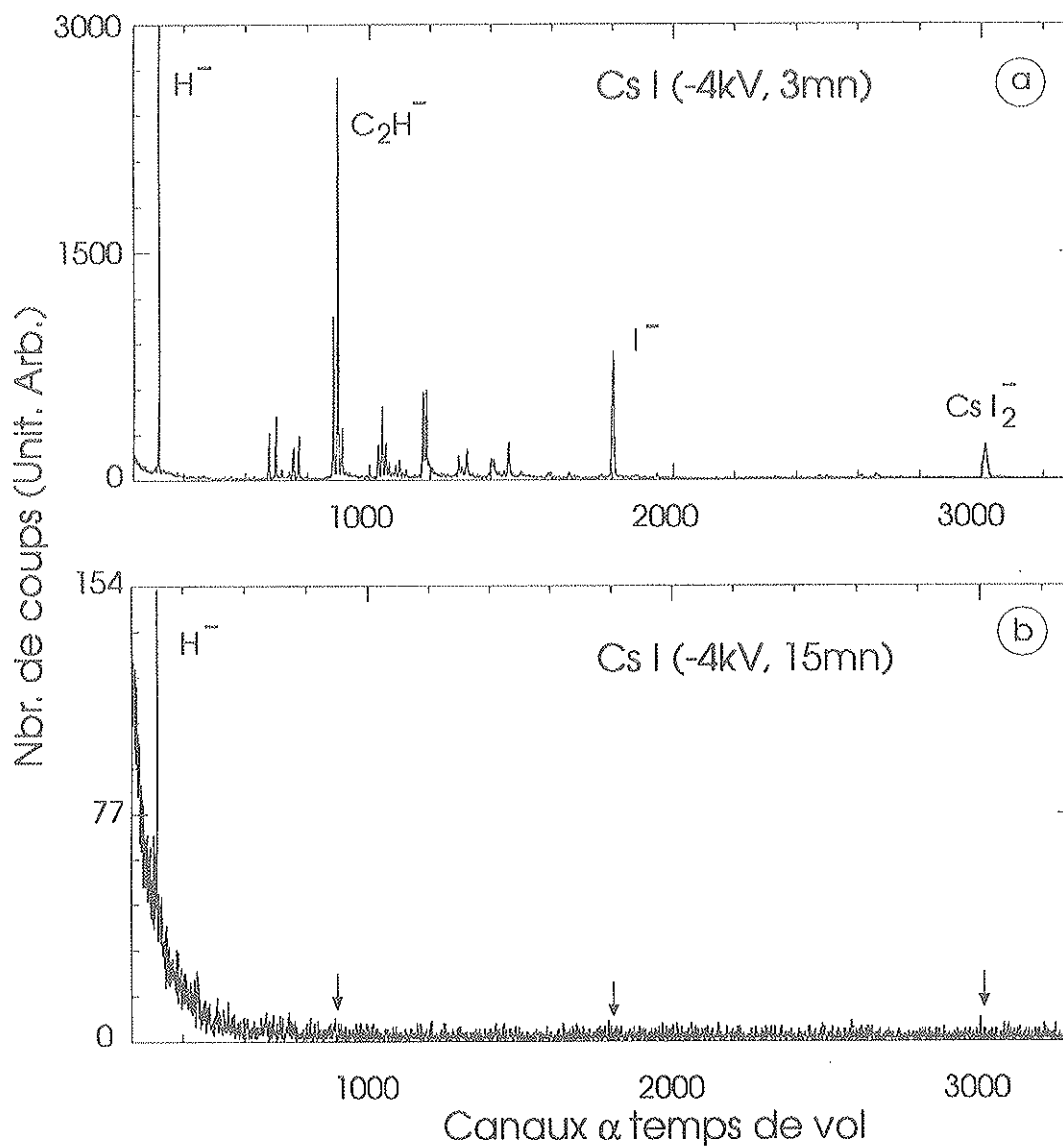


Figure 13 : Comparaison entre deux spectres de masses par temps de vol de CsI obtenus en utilisant :

- (a) une électrode d'extraction en laiton de diamètre 4 mm et d'épaisseur 0.1 mm, présentant des aspérités mécaniques.
- (b) une électrode d'extraction en laiton de diamètre 4 mm et d'épaisseur 1 mm, polie mécaniquement (absence d'aspérités mécaniques).

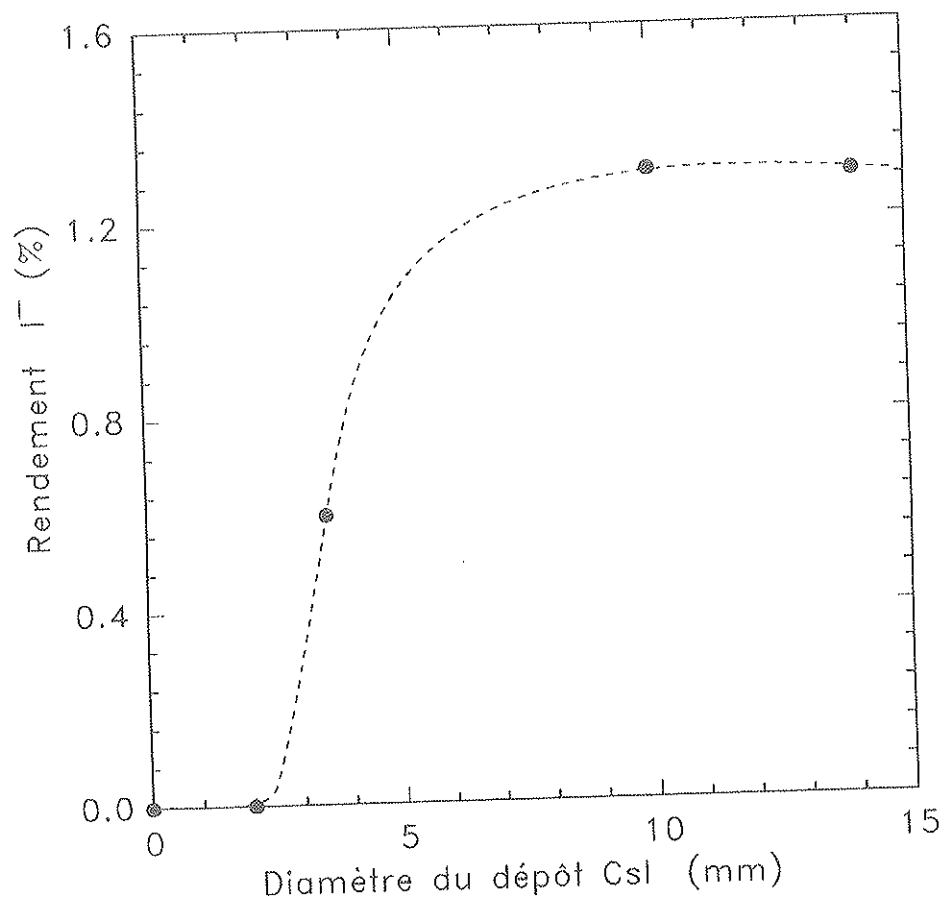


Figure 14 : Variation du rendement d'émission spontanée de I^- en fonction du diamètre de dépôt de CsI (tension d'extraction - 4 kV).

d'extraction provoque la réapparition de l'émission avec passage par un maximum comme l'indiquent les valeurs du *tableau 3*. Ce résultat est très intéressant car il montre à l'évidence qu'on déplace ou qu'on étend la zone d'émission vers le centre de la cible (vers l'axe optique du système), mais ne permet pas de comprendre la diminution ultérieure de rendement. Il faut pour avancer des interprétations faire des simulations de trajectoires d'ions émis sur le périmètre d'ouverture de l'électrode, en utilisant par exemple le programme SIMION [16].

<i>Tension appliquée sur la cible en kV</i>	<i>Rendement d'émission de I^- (%)</i>	<i>taux d'émission des électrons (Nbre /s)</i>
- 4.0	0	216 ± 11
- 4.5	0	557 ± 28
- 5.0	0.62 ± 0.10	1161 ± 19
- 5.5	0.22 ± 0.05	2375 ± 125

Tableau 3 : Variation du taux d'émission des électrons (start) et du rendement des ions I^- avec la tension d'extraction pour un dépôt de CsI de diamètre 2 mm.

Si l'on admet dans une première étape que les ions sont émis de l'électrode avec une énergie nulle ($E_0 = 0$), seule interviendra dans la détermination de la trajectoire due au champ accélérateur, la localisation du point d'émission. C'est en effet le paramètre sensible car comme le montre la *figure 15*, à un déplacement total de 50 μm vers l'intérieur de l'arête du bord d'électrode, correspond des points d'impact variant entre +5.53 et 0.29 mm sur la cible. Autrement dit, dans la mesure où le champ électrique local est suffisant, l'intérieur de l'arête contribuera à la désorption et à l'accélération de particules absorbées avec des points d'impacts revenant vers le centre de dépôt. L'énergie et l'angle d'émission (E_0 , θ_0) entraînent seulement une dispersion des trajectoires autour de ces points d'impact correspondant à $E_0=0$. Par ailleurs, à partir d'une pointe donnée du bord de l'électrode, l'augmentation de la tension d'accélération ne modifie pas trop ces trajectoires. C'est ce qu'illustre la *figure 16* pour une énergie initiale de 10 eV et pour une émission isotrope, quand on passe de -4 kV (*fig 16a*) à -10 kV (*fig 16b*). Cette augmentation progressive de l'émission sous champ des bords internes

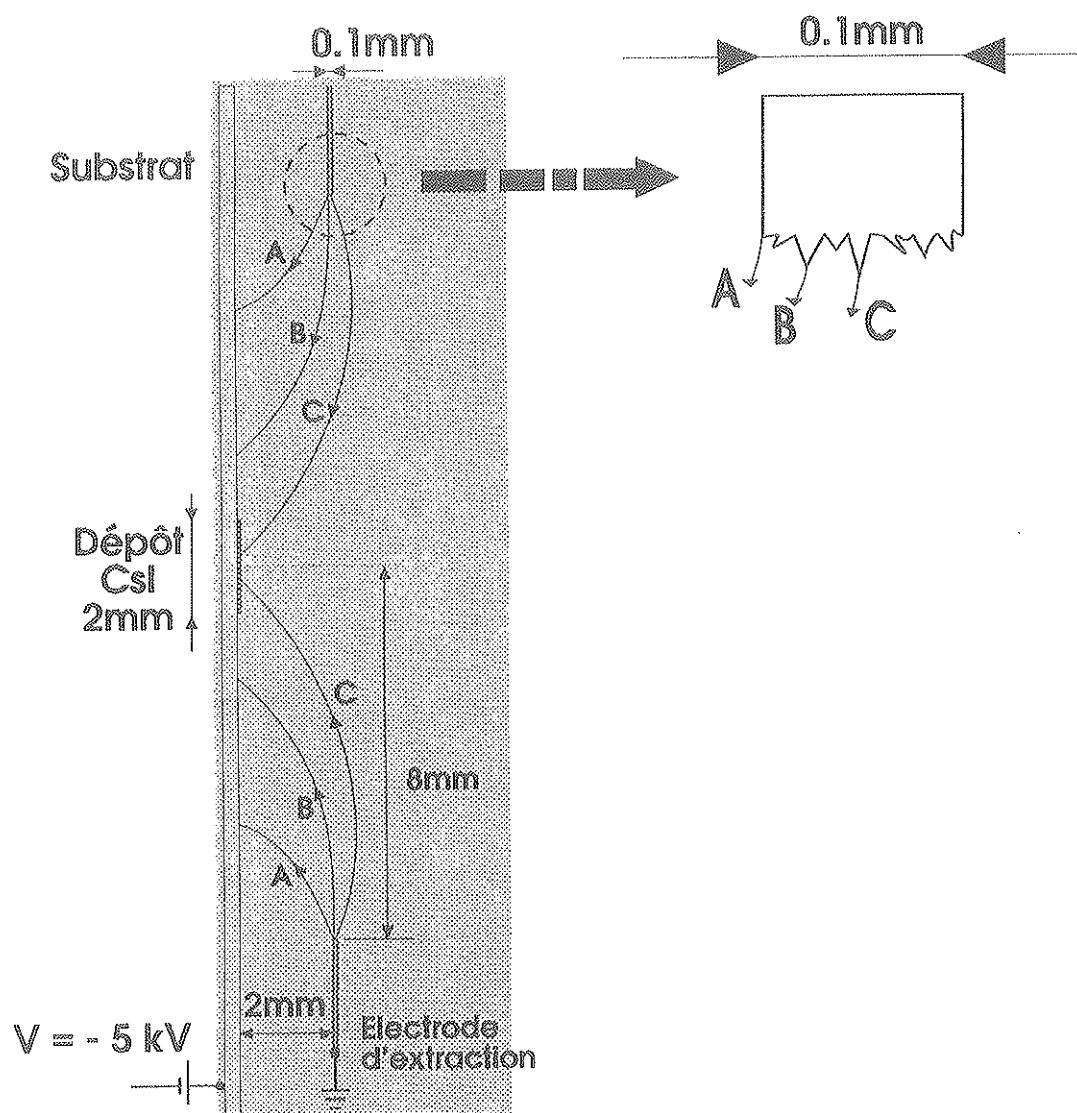


Figure 15 : Trajectoires des ions émis, avec une énergie $E_0=0$, à partir de trois pointes de l'électrode d'extraction distantes de $25 \mu\text{m}$. Les trajectoires A, B et C correspondent respectivement aux pointes d'émission situées à 0, 25 et $50 \mu\text{m}$ vers l'intérieur de l'arête du bord de l'électrode. Leurs impacts sont situés respectivement à 5.53, 2.4 et 0.29 mm par rapport au centre géométrique de la cible.

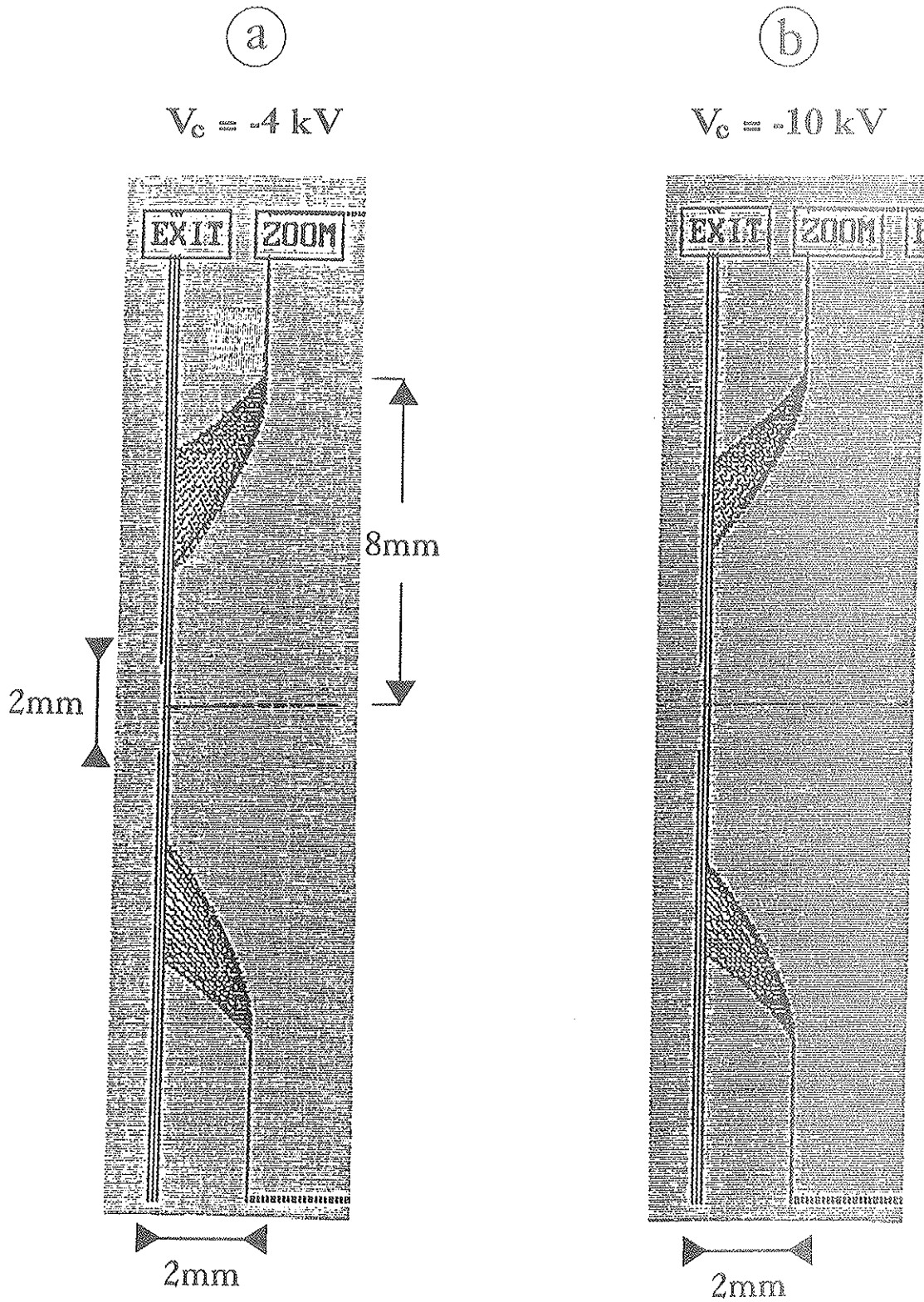


Figure 16 : Trajectoires des ions émis à partir d'une seule pointe de l'électrode ($0 \mu\text{m}$), avec une énergie initiale de 10 eV et pour une émission isotrope, quand la tension d'extraction passe de -4 kV (a) à -10 kV (b).

de l'arête permet donc d'interpréter l'apparition de I^- quand la tension passe de -4 kV à -5 kV. D'autre part, on peut remarquer dans le *tableau 3* que le taux d'émission électronique par seconde augmente. Ces électrons proviennent cette fois en grande majorité du substrat. En effet, l'augmentation de la tension d'extraction (-5.5 kV) favorise l'émission à partir des pointes se trouvant sur la face avant de l'arête du bord de l'électrode qui contribuent à des trajectoires de plus en plus éloignées du dépôt (voir *figure 15*). Par conséquent une diminution apparente du rendement d'émission de I^- est observée.

Enfin, une détermination expérimentale directe des zones d'impact sur la cible a pu être réalisée avec le dispositif de mesures des distributions angulaires décrit précédemment. Sur la *figure 17* sont représentées les distributions, normalisées à leur maximum, obtenues avec une fente verticale de 0.5 mm de largeur, pour les ions I^- et $[M-H]^-$ respectivement émis à partir de

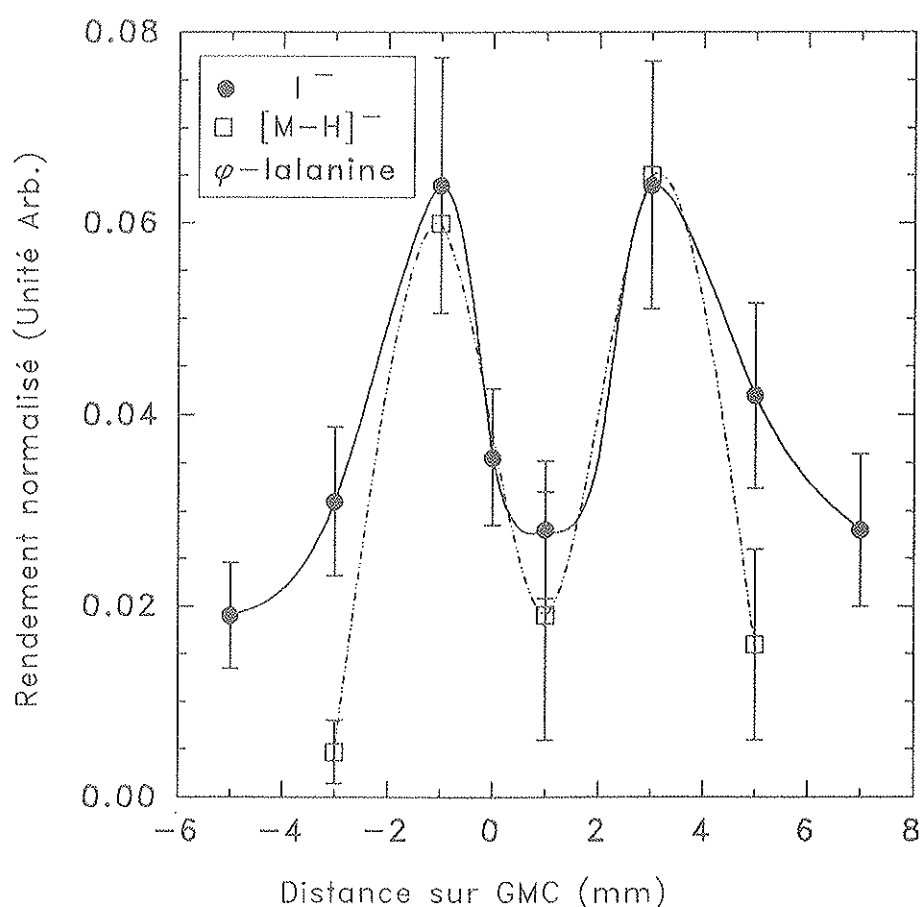


Figure 17 : Distributions angulaires horizontales, des ions secondaires I^- et $[M-H]^-$, émis spontanément à partir de CsI et phénylalanine ($M=165$ u.), obtenues par déplacement d'une fente verticale (largeur 0.5 mm) devant le GMC. La valeur 0 sur l'échelle horizontale indique la position du centre géométrique du système de détection.

cibles de CsI et de phénylalanine (masse 165u). Les conditions expérimentales correspondent à une tension d'extraction de -5 kV et une électrode d'extraction en laiton de 4 mm de diamètre et de 0.1 mm d'épaisseur (bords aigus). Il est ainsi très clairement montré que l'émission secondaire provient d'une zone en couronne. Les différences observées concernent essentiellement la largeur des distributions et leur étalement. Il est difficile d'y voir une différence dans les paramètres d'émission des ions secondaires, car, comme on le verra pour l'étude des distributions angulaires sous impact d'ions rapides, on peut aussi avoir des différences dans la distribution de l'émission électronique.

L'ensemble de ces résultats prouve sans ambiguïté le rôle déterminant des aspérités des bords de l'électrode d'extraction ou des ouvertures des grilles. Si l'équipe d'Erlangen est à notre connaissance la seule à avoir bien mis en évidence le rôle des adsorbats (surtout à partir du chauffage-désorption des grilles [26]), seules les évolutions avec le temps de polarisation en constituent, dans nos expériences, une mise en évidence indirecte. En effet, même si on peut considérer qu'un champ local élevé peut contribuer à un lissage des aspérités (phénomène analogue au conditionnement des tubes accélérateurs), seule la désorption sous champ peut expliquer les variations de rendement avec le temps et après coupure de la tension [14]. En outre toutes les expériences des groupes d'Orsay [27] et de Texas A & M. [28] mettent clairement en évidence les caractéristiques d'un bombardement de polyatomiques dont on a même estimé la masse moyenne [28]. Le phénomène de pulvérisation ionique assisté par effet de champ est donc tout à fait incontestable. En ce qui concerne le rôle éventuel de la surface de l'échantillon, il est bien entendu beaucoup plus difficile de modifier cet état de surface sans provoquer des modifications plus radicales de la composition de la dite surface (ex : le sputtering des cibles d'or et de SiO₂ d'Erlangen). Cet aspect ne paraît toutefois pas nécessaire au développement du phénomène ou tout au plus intervient au 2^{ème} ordre, contrairement à certaines interprétations initiales [Hunt à Argonne : 29]. Cette double exigence d'une pointe et d'un adsorbat s'y déposant, mérite donc maintenant d'être étudiée systématiquement à travers l'emploi de techniques d'ultra-vide, comme on en a vu l'emploi, mais aussi à travers la maîtrise de traitements de matériaux, comme la formation de microrugosités, bien connue chez les utilisateurs d'anode dans l'ionisation par effet de champ [30] ou dans l'électrochimie des composés du cuivre [31]. Ce dernier aspect aurait des conséquences pratiques très intéressantes dans la maintenance de sources "rechargeables" pour ce type de spectromètres de masse.

Références

- [1] K. Wien, O. Becker, S. Della-Negra, Y. LeBeyec, B. Monart, K.G. Standing, G. Maynard and C. Deutsch,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 78 (1987) 273.
- [2] H. Joret,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Paris Sud, (1990) .
- [3] E. Seiberling, J.E. Griffith and T.A. Tombrello,
Rad.Effects 52 (1980) 201.
- [4] P. Häkansson, I. Kamensky and B.U.R. Sundqvist,
Surf. Sci. 116 (1982) 302.
- [5] O. Becker, S. Della-Negra , Y. LeBeyec and K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B16 (1986) 321.
- [6] E. Heinicke, J.M. Helleboid and A. Weber,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 124 (1975) 301.
- [7] M. Ferrari,
Proceedings of Workshop on the Technology of small MV accelerators, Strasbourg,
4-5 July 1985.
- [8] E. Brunix and G. Rundstam ,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B13 (1961) 131.
- [9] B. Leskovar,
Phys. Today, November 1977 p 42.
- [10] B.U.R. Sundqvist, A. Hedin, P. Häkansson, M. Salehpour and G. Säve,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B14 (1986) 429.
- [11] B. Monart,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Paris Sud, (1988).
- [12] E. Festa and R. Sellem
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 188(1981)99.
- [13] P. Häkansson and B.U.R. Sundqvist,
Rad. Eff. 61 (1982) 179.
- [14] A. Oladipo,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Claude Bernard LyonI, (1988).

- [15] M. Ferrari,
Communication personnelle.
- [16] D.A. Dahl and J.E. Delmore,
SIMION, Idaho National Engineering Lab., EG & G. Idaho Inc., P.O. Box 1625,
Idaho Falls, ID 83415.
- [17] W. Ens, B.U.R. Sundqvist, P. Häkansson, A. Hedin and G. Jonsson,
Phys. Rev., B39 (1989) 763.
- [18] R. Moshhammer, R. Matthäus, K. Wien and G. Bolbach,
Proceedings of the 5.Int. Conf. on Ion Formation from Organic Solids (IFOSV)
ed. S.A. Hedin et al, 1989 Löfvanger/Sweden, p17 (wiley&sons).
- [19] O. Becker and K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B16 (1986) 456.
- [20] D.L. Jacobs,
Ph. D Thesis, Texas A&M University (1988).
- [21] W. Ens, B.U.R. Sundqvist, P. Häkansson, D. Fenyö, A. Hedin and G. Jonsson,
J. de Phys., C2, 50 (1989) 9.
- [22] K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B65 (1992) 149.
- [23] S. Della-Negra , Y. Le Beyec and P. Hakansson,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B9 (1985) 103.
- [24] S. Della-Negra , C. Deprun, Y. Le Beyec, F. Röllgen, K. Standing, B. Monart
and G. Bolbach,
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 75 (1987) 319.
- [25] Ch. Schoppmann , D. Brandl and H. Voit,
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 121 (1992) 87.
- [26] Ch. Schoppmann , D. Brandl and H. Voit,
Submitted to Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B 1993
- [27] [11] M. Benguerba,
Thèse de diplôme de Doctorat es Sciences Physiques, USTHB Alger, (1993).
- [28] C. D. McAfee, E. F. Da Silvira and E. A. Schweikert,
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 97 (1990) 371.
- [29] M. Salehpour and J.E. Hunt,
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 85 (1987) 273 .
- [30] H. D. Beckey, E. Hilt, A. Maas, M. D. Migahed and E. Ochterback,
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 3 (1969) 161 .

- [31] J. Bockris and A. Damjanovic,
The mechanism of electrodeposition of metals in modern aspect of electrochemistry,
Vol 3, Plenum.

CHAPITRE II

ETUDE COMPARATIVE DE L'EMISSION
IONIQUE ET ELECTRONIQUE
SECONDAIRE A PARTIR DE
SELS DE CESIUM

ETUDE COMPARATIVE DE L'EMISSION IONIQUE ET ELECTRONIQUE SECONDAIRE A PARTIR DE SELS DE CESIUM

Au cours d'études antérieures, il a été montré au laboratoire [1-2] que les sels oxygénés de césium (nitrates et surtout sulfates) présentaient des rendements d'émission notablement plus élevés que les halogénures. Ce comportement avait été attribué à la fragmentation par le faisceau incident des radicaux oxygénés influant sur le rendement d'ionisation. D'autre part, des évolutions plus ou moins importantes des rendements ont été observées en fonction de la dose d'irradiation d'ions primaires. En tenant compte de ces résultats, nous avons poursuivi cette étude afin de chercher de nouvelles informations sur l'émission négative et montrer les différences qui existent entre les deux familles de composés. Dans ce but nous avons conduit, dans une première étape, une étude comparative de la distribution en amplitude des signaux correspondant à l'impact des électrons (permettant d'aboutir à la distribution du nombre d'électrons par impact) ainsi que de la probabilité d'émission ionique correspondant à ce nombre d'électrons émis simultanément. Dans une seconde étape, nous avons comparé les distributions angulaires aussi bien des électrons que des ions émis pour les cibles représentatives de chaque famille, en utilisant le dispositif à fente déplaçable devant le GMC, décrit au chapitre précédent.

I - Distributions en amplitude du signal dû aux électrons et corrélation avec l'émission ionique.

I - 1. Famille des halogénures de césium

I - 1. 1. Distributions des électrons et des ions

L'émission négative a été induite par un faisceau d'ions Ar^{3+} de 9 MeV dans trois différents halogénures de césium: CsI , CsCl et CsBr . Ces composés dont l'épaisseur moyenne de dépôt est de $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ont été obtenus par évaporation sur des substrats minces de mylar aluminisé d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour de telles cibles, l'impact de chaque ion incident peut aussi bien être enregistré directement par la diode, après transmission, qu'être signé par l'émission électronique associée. L'ensemble des galettes à microcanaux qui permet la détection

de cette émission électronique délivre en sortie un signal dont l'amplitude est comprise entre quelques mV et quelques volts. Nous avons reporté en encart sur la *figure 1* des enregistrements cumulés typiques d'impulsions délivrées par le détecteur GMC dans le cas de deux dépôts fraîchement préparés de CsI (*fig 1a*) et de CsCl (*fig 1b*). Pour obtenir les distributions en amplitude correspondantes, on utilise la procédure décrite au chapitre 1 où dans le mode de détection dit "start électrons", on peut ajuster des fenêtres de largeur déterminée en mV. De telles distributions sont présentées sur la *figure 1* dans le cas de CsI et CsCl. Bien que la distribution en amplitude des électrons dans le cas de CsI (*fig 1a*) présente un maximum plus élevé que dans le cas de CsCl (*fig 1b*), toutes les deux se caractérisent par une largeur relativement faible. Cette forme piquée des distributions, qui évoque une émission électronique remarquablement "homogène" en terme de densité d'électrons émis simultanément, est une caractéristique de tous les dépôts d'halogénures de césium fraîchement évaporés. Il faudra toutefois recourir à une calibration pour confirmer ce résultat qualitatif car la réponse d'un détecteur GMC peut ne pas être linéaire et il est important de s'assurer qu'on n'atteint pas des conditions de saturation.

Cette procédure de sélection de fenêtres d'amplitude sur le signal GMC permet aussi d'obtenir la probabilité d'avoir un ion donné émis en simultanéité avec une "gerbe" constituée d'un nombre donné d'électrons. Par conséquent, on définit un rendement relatif de ces ions par leur rapport au nombre de gerbes d'électrons donnant un signal d'amplitude comprise dans une fenêtre de largeur donnée. Les variations des rendements relatifs d'ions détectés en coïncidence avec des signaux "électrons" d'amplitude contenues dans une fenêtre de largeur 35 mV sont aussi représentées sur la *figure 1* pour les ions caractéristiques I^- , Cl^- et les contaminants habituels de surface C_2H^- ($M = 25$) et C_4H^- ($M = 49$). Toutes les valeurs ont été normalisées au maximum de la distribution en amplitude des électrons. Comme on peut le constater, on observe une augmentation rapide du rendement, d'une valeur seuil du nombre d'électrons (qui correspond au front de montée de la distribution des électrons) jusqu'à un maximum correspondant au maximum de la distribution en amplitude du signal dû aux électrons. Par ailleurs, l'évolution des rendements relatifs aussi bien des ions caractéristiques que contaminants de surface est pratiquement identique. Les mêmes observations sont aussi faites dans le cas de CsBr (non représenté) dont le maximum de la distribution est légèrement inférieur à celui de CsCl.

I - 1. 2. Evolution au cours du temps : vieillissement des cibles.

L'émission électronique des halogénures de césium, déposés par évaporation, se caractérise par une distribution en amplitude étroite essentiellement pour les cibles fraîchement

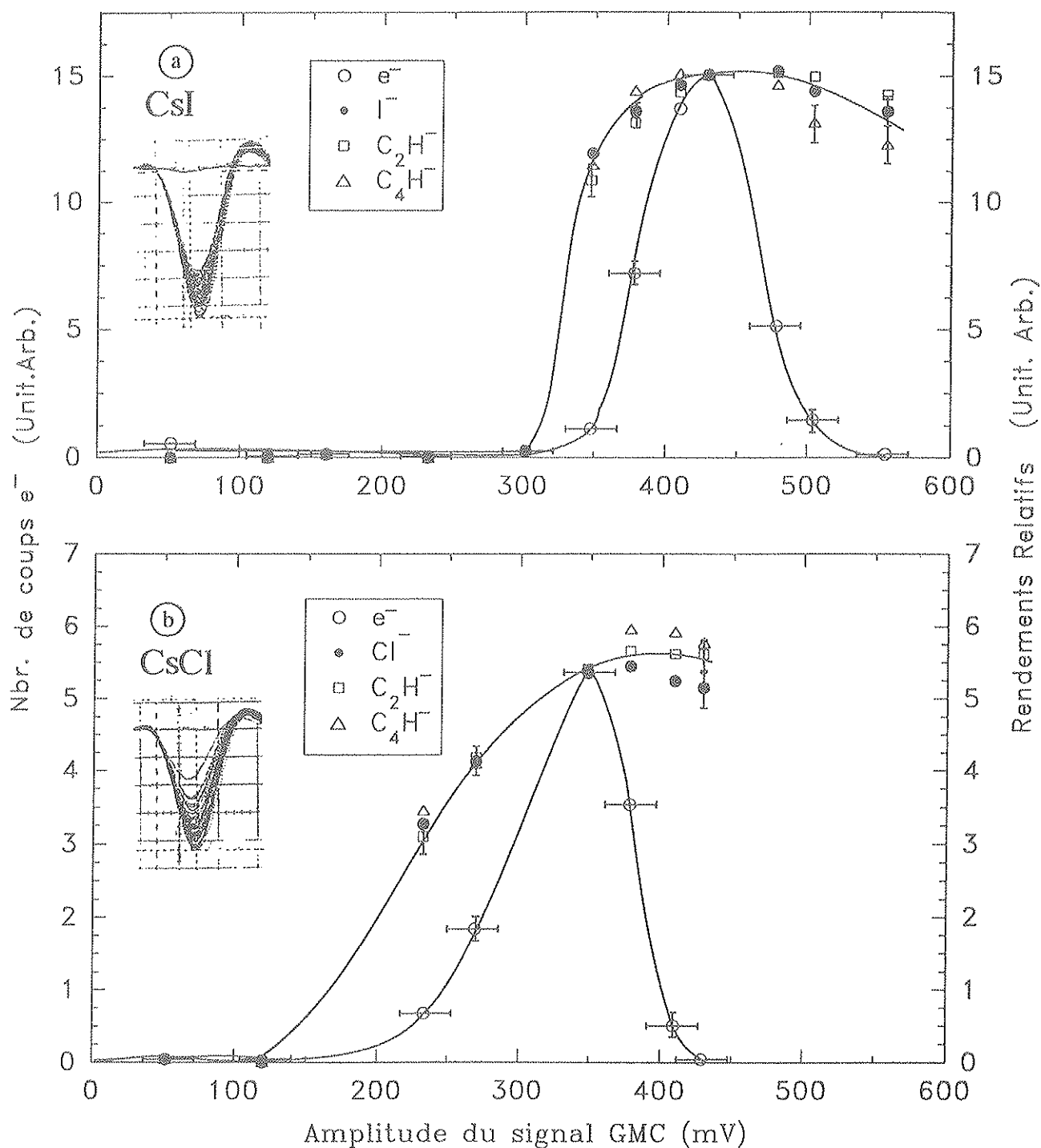


Figure 1 : Distributions des hauteurs d'impulsions des électrons émis à partir d'une cible de CsI (a) et d'une cible de CsCl (b) fraîchement évaporées. Distributions du nombre d'ions détectés en coïncidence avec des signaux "électrons" d'amplitudes contenues dans une fenêtre de largeur 35 mV (barres horizontales). Toutes les valeurs sont normalisées au maximum de la distribution en amplitude des électrons. Représentés en encart : les spectres en amplitude des signaux GMC correspondants.

préparées. En effet, le vieillissement de telles cibles s'accompagne d'un élargissement de la distribution en amplitude de l'émission électronique et d'une variation du rendement d'émission ionique total (non différencié par l'amplitude des signaux électrons). Cette variation est différente pour les trois composés considérés. En effet, on observe, d'une part, une diminution continue du rendement de Cl^- dans CsCl , et d'autre part, une augmentation, faible pour I^- dans CsI , importante pour Br^- dans CsBr . Cette évolution dans le temps coïncide avec l'apparition de nouveaux pics sur les spectres de masse comme l'illustrent les *figures 2 et 3* dans l'exemple d'un dépôt de CsI et de CsBr analysés juste après évaporation (*figures 2a et 3a*) et un mois après stockage dans un dessiccateur (*figures 2b et 3b*). Deux ions de masse 164 et 237 sont systématiquement observés, en même temps qu'une augmentation du rendement des ions I^- et Br^- . Comme l'apparition de ces masses ne semble pas dépendre du mode d'élaboration (aussi bien à partir d'un dépôt de CsI préparé par évaporation et à distribution initiale étroite, que pour une préparation par électrospray et à distribution initiale large), elles ne peuvent être attribuées qu'aux processus d'oxydation et plus vraisemblablement d'hydratation qui caractérisent l'évolution de tels matériaux. Enfin, le rendement d'émission de I^- émis à partir d'un cristal de CsI dopé au thallium ou à partir d'un dépôt par électrospray est toujours supérieur à celui obtenu avec un dépôt fraîchement évaporé, alors que les distributions électrons sont larges dans les deux premiers cas. Ceci constitue un argument supplémentaire pour associer un rendement d'émission élevé à une oxydation ou hydratation du dépôt.

I - 2. Famille des sels oxygénés de césium

I - 2. 1. Distributions des électrons et des ions

En ce qui concerne les sels oxygénés de césium, et contrairement à ce qui est observé pour les halogénures fraîchement préparés, les distributions en amplitude des signaux correspondant à l'impact des électrons sur le détecteur GMC sont larges. Ceci est observé pour Cs_2SO_4 , CsNO_3 et CsClO_4 et illustré dans la *figure 4 a-b* respectivement pour CsNO_3 et Cs_2SO_4 , avec en encart l'enregistrement des impulsions fournies par le détecteur GMC. Puisque le seuil haut du DFC Philips est limité à 60 mV, on ne peut accéder à la mesure du nombre d'électrons dont les signaux ont une amplitude inférieure à 50 mV. Par conséquent, l'extrapolation des distributions en amplitude des signaux dus aux électrons entre 0 et 50 mV est incertaine. Les maximas observés sont notablement plus faibles puisque de l'ordre de 110 à 130 mV. Dans cette situation cependant, la variation des rendements relatifs, présentée sur la même figure, montre que le rendement des ions polyatomiques caractéristiques du nitrate (NO_2^- et NO_3^-) ou du sulfate (SO_2^- et SO_3^-) augmente constamment jusqu'aux valeurs correspondant au nombre maximal d'électrons émis simultanément. On observe aussi une divergence dans l'évolution du rendement relatif des ions caractérisant les contaminants de

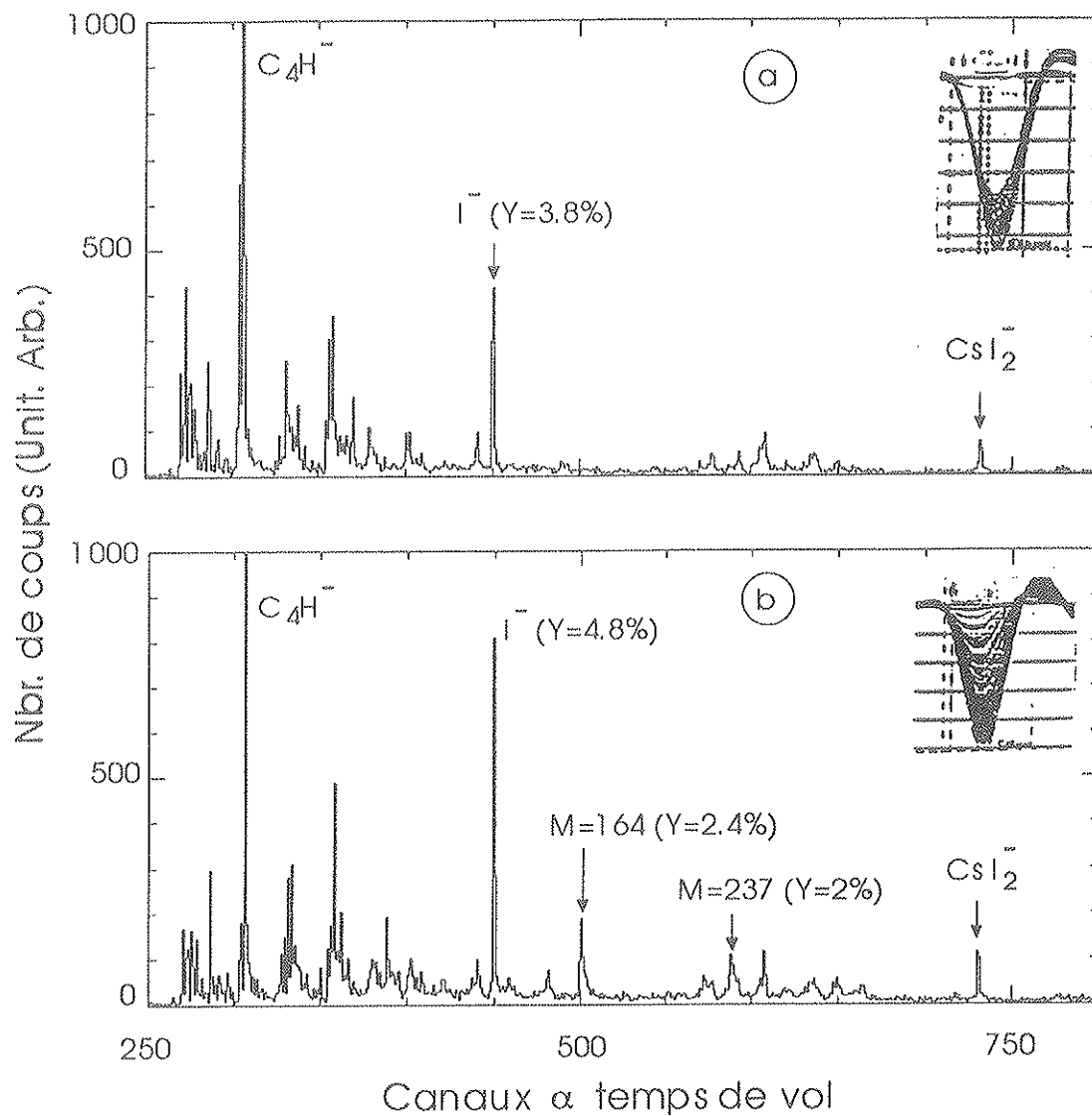


Figure 2 : Spectres de masses d'ions secondaires négatifs émis à partir d'une cible de CsI :
a) fraîchement évaporée.
b) stockée pendant un mois dans un dessiccateur.
Représentés en encart : les signaux typiques délivrés par le GMC dans les deux cas.

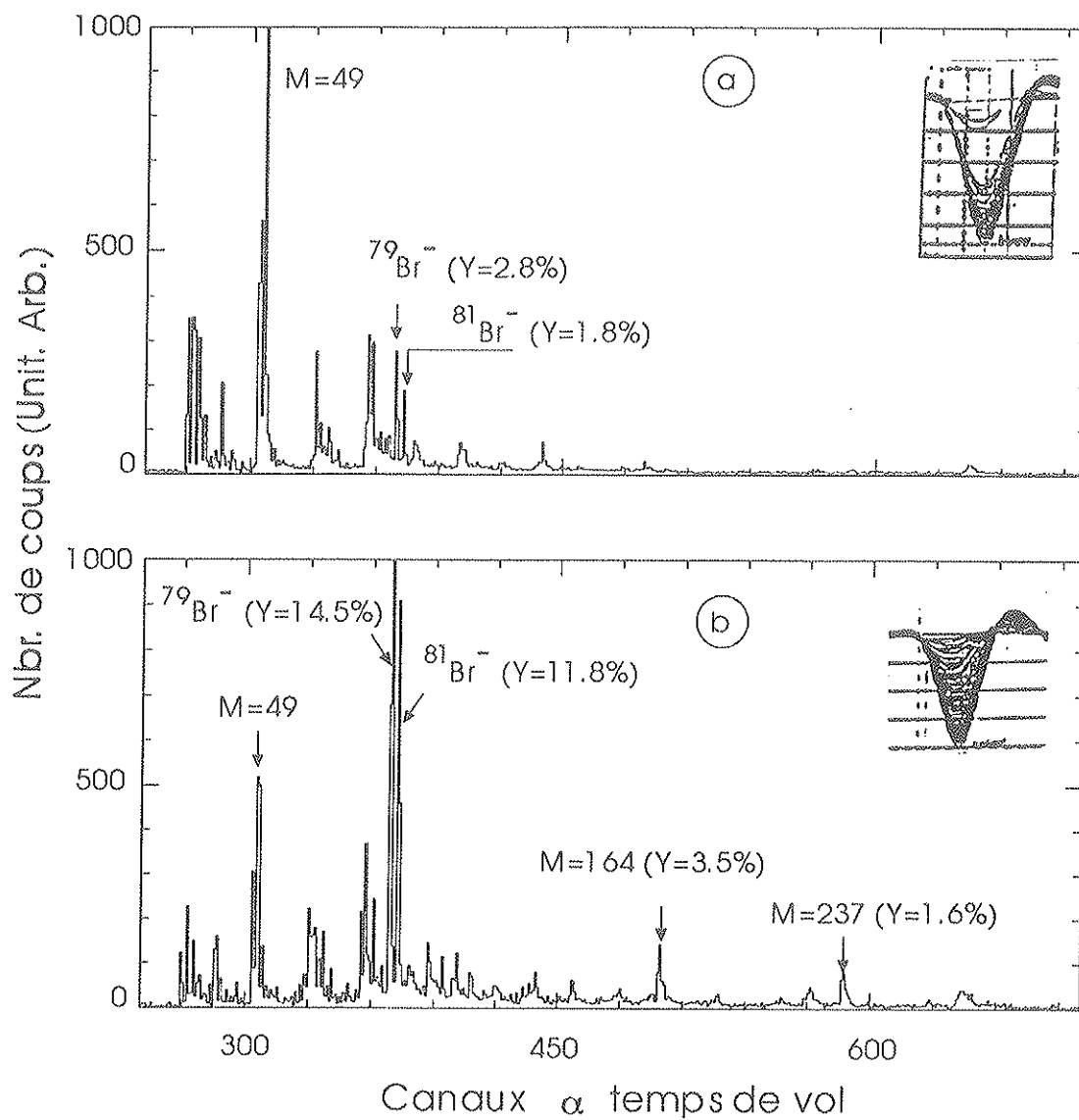


Figure 3 : Spectres de masses d'ions secondaires négatifs émis à partir d'une cible de CsBr :

a) fraîchement évaporée.

b) stockée pendant un mois dans un dessiccateur.

Représentés en encart : les signaux typiques délivrés par le GMC dans les deux cas.

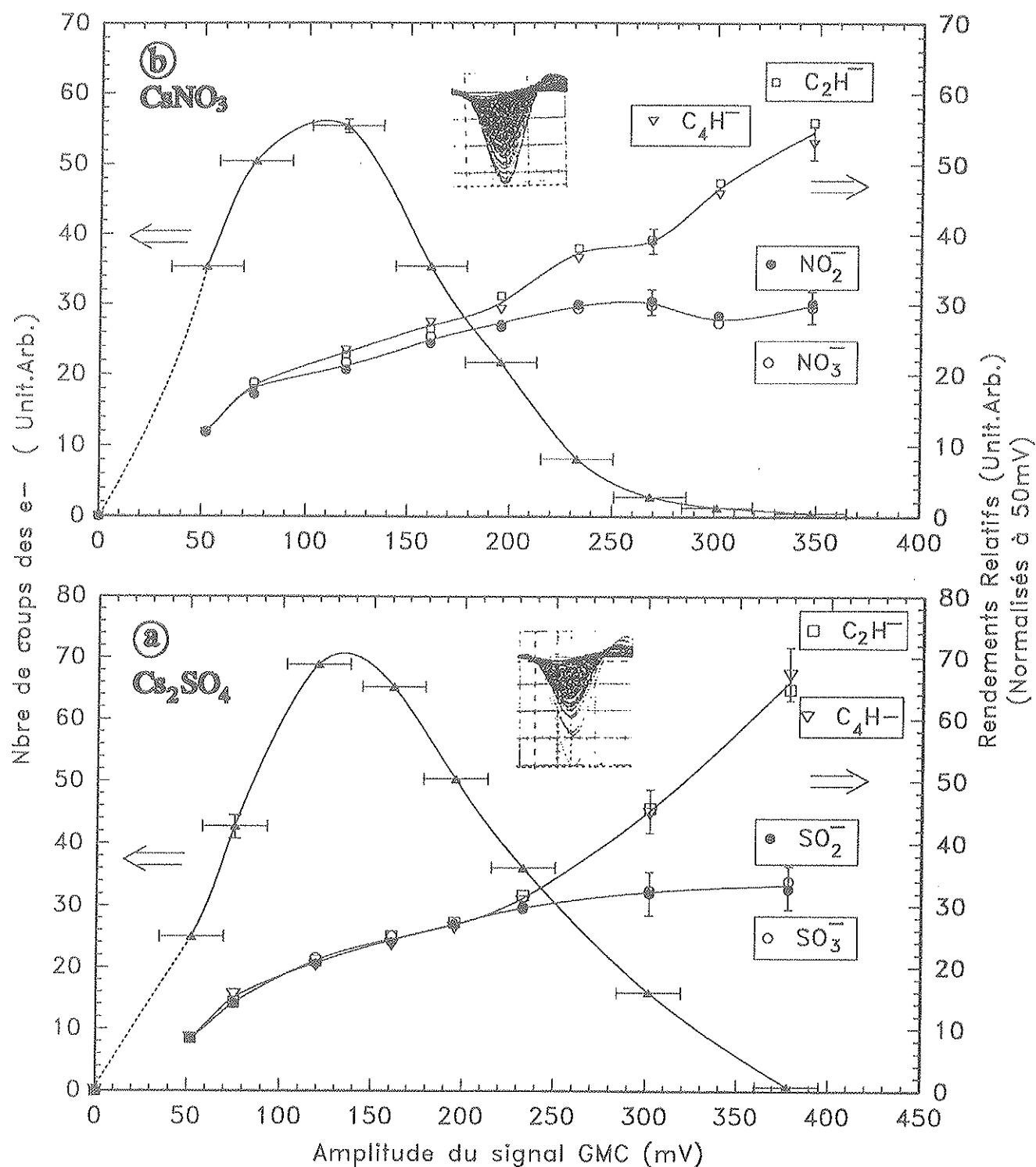


Figure 4 : Distributions des hauteurs d'impulsions des électrons émis à partir d'une cible de CsNO_3 (a) et d'une cible de Cs_2SO_4 (b). Variation des rendements relatifs des ions caractéristiques et contaminants de surfaces en fonction du nombre d'électrons émis simultanément d'amplitudes contenues dans une fenêtre de largeur 35 mV (barres horizontales). Représentés en encart : les spectres en amplitude des signaux GMC correspondants.

surface (C_2H^- et C_4H^-) et des ions caractéristiques des sels. Au voisinage du maximum de la distribution électrons, on passe d'une variation relative quasi-identique à une augmentation plus importante du rendement caractérisant les contaminants. Enfin, pour aucun des sels oxygénés de césium on n'a pu observer de variation notable du rendement global d'émission correspondant à un vieillissement, et ceci même pour des conditions d'élaboration très différentes (évaporation, électrospray ou poudre pastillée). La seule exception apparente à cette situation concerne le perchlorate $CsClO_4$ dont l'étude montre qu'il constitue un bon test pour établir les différences entre les deux familles de sels de césium.

I - 2. 2. Cas particulier de $CsClO_4$

Un dépôt de $CsClO_4$ soigneusement préparé par évaporation montre toutes les caractéristiques d'un sel oxygéné aussi bien pour la distribution des électrons que pour la variation des rendements relatifs de ClO_4^- et Cl^- en fonction du nombre d'électrons (*figure 5*). Dans des conditions d'évaporation sensiblement différentes, la distribution des électrons peut faire apparaître un second maximum, plus important et correspondant à une amplitude plus importante uniquement observée jusque là dans le cas des halogénures (*figure 6*). De même, l'évolution des rendements relatifs de ClO_4^- et Cl^- également représentée sur la *figure 6*, est très différente de ce qui est représenté sur la *figure 5*, semblable à celle des autres sels oxygénés. Il est alors naturel d'interpréter cette distribution comme résultant de la contribution du sel oxygéné original et d'une fraction non négligeable de $CsCl$ dont on a vu que la distribution en électrons passe par un maximum précisément pour une valeur entre 300 et 350 mV (*figure 1b*). A l'opposé de cette première interprétation, l'hypothèse d'une contribution accidentelle du substrat d'aluminium à l'émission d'un dépôt se révélant être majoritairement du $CsCl$ a quand même été examinée. (Une telle situation avait été rapportée par Becker et al. [3] dans le cas d'un dépôt de CsI). Nous avons effectivement déterminé un maximum de la distribution d'électrons dans le cas de Al aux alentours de 180 mV, mais l'observation comparée au microscope optique (grossissement 70) de cette cible et d'une cible de $CsCl$ n'a pas permis de mettre en évidence une couverture incomplète du substrat. Enfin, le fait qu'aussi bien un dépôt par électrospray que de la poudre pastillée conduit à une distribution d'électrons identique à celle de la *figure 5*, caractéristique des sels oxygénés, suggère que les conditions d'évaporation peuvent conduire à un mélange de $CsClO_4$ et $CsCl$. Cette interprétation résulte en premier lieu de la comparaison qu'on peut faire du rapport des rendements d'émission des ions Cl^- et ClO_4^- entre les différentes cibles de $CsClO_4$. Comme on peut le voir d'après le *tableau 1*, ce rapport est remarquablement constant à l'exception de l'échantillon dont nous discutons (désigné par évaporation (2) dans le *tableau 1*) pour lequel on peut constater un excès important de Cl^- , ce qui renforce l'idée de sa production accidentelle durant l'évaporation.

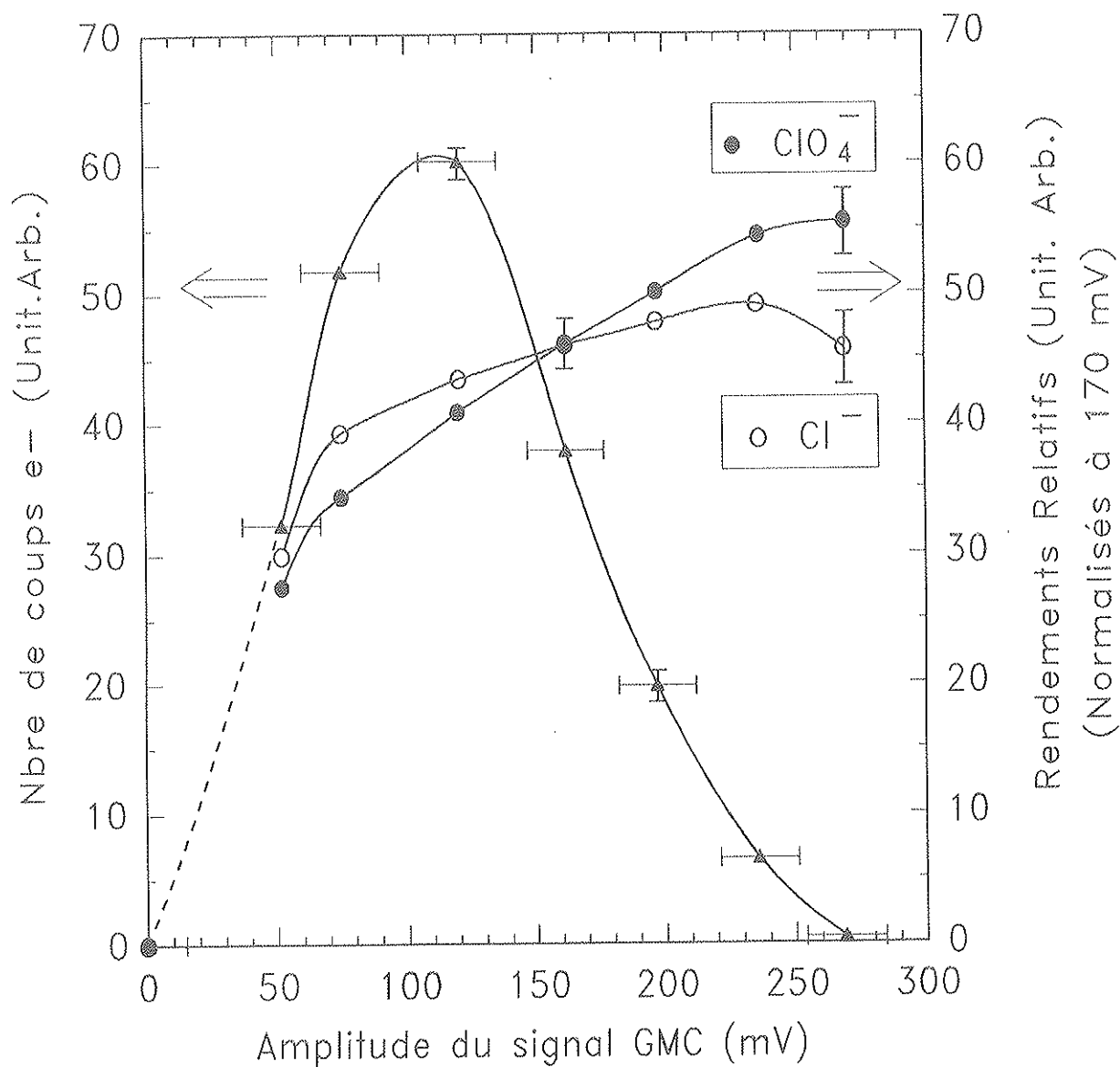


Figure 5 : Distributions des hauteurs d'impulsions des électrons émis à partir d'une cible de CsClO_4 "pur" et variations des rendements relatifs des ions caractéristiques ClO_4^- et Cl^- en fonction du nombre d'électrons émis simultanément d'amplitudes contenues dans une fenêtre de largeur 35 mV (barres horizontales).

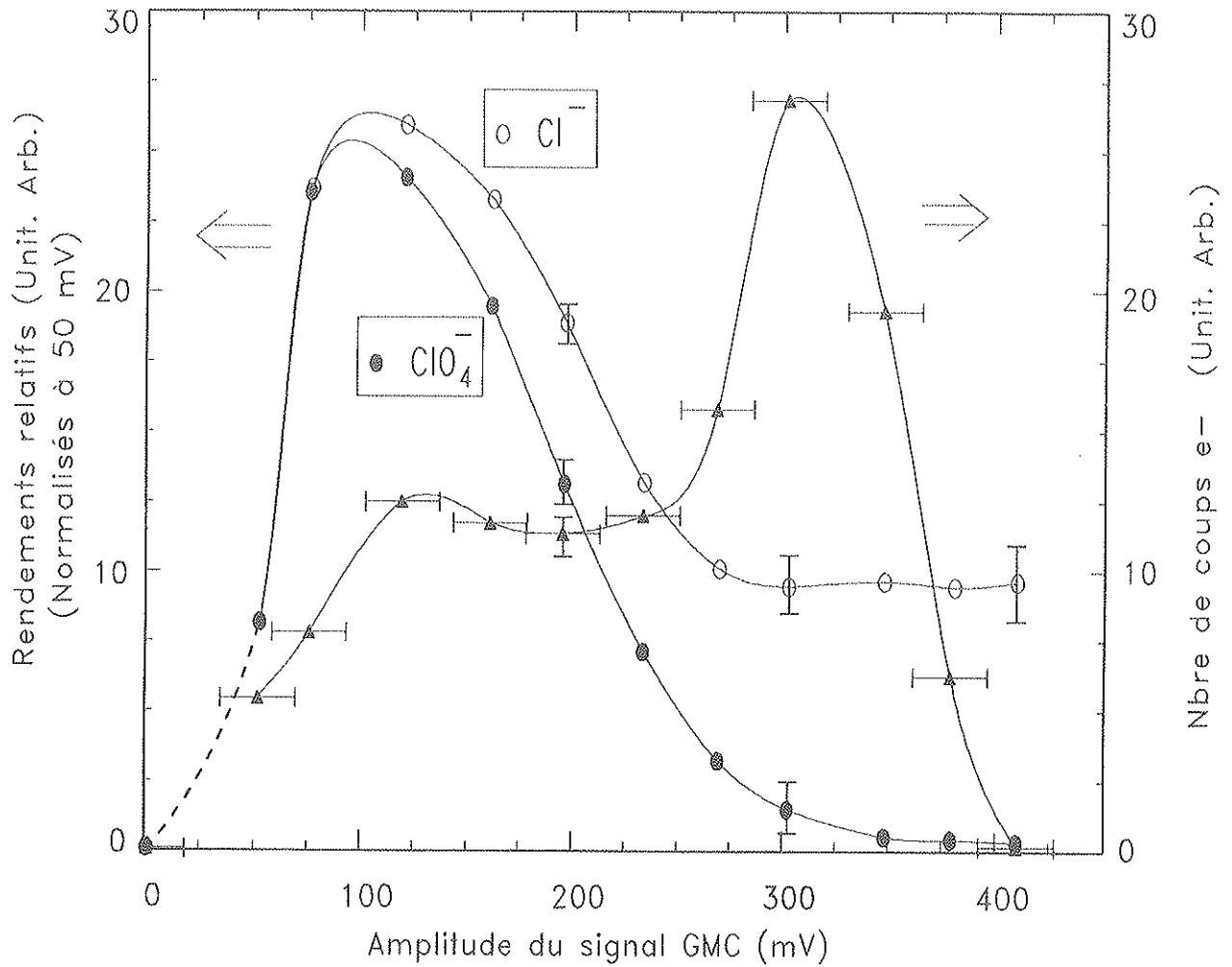


Figure 6 : Distributions des hauteurs d'impulsions des électrons émis à partir d'un mélange de CsClO_4 et CsCl et variations des rendements relatifs des ions caractéristiques ClO_4^- et Cl^- en fonction du nombre d'électrons émis simultanément d'amplitudes contenues dans une fenêtre de largeur 35 mV (barres horizontales).

Dépôt de CsClO ₄ analysé	Y Cl ⁻ / Y ClO ₄ ⁻
Pastille	0.31
Electrospray	0.30
Evaporation (1)	0.34
Evaporation (2)	0.57

Tableau 1 : Rapports de rendements d'émission des ions ClO₄⁻ et Cl⁻ émis à partir de différents dépôts de CsClO₄. On désigne par évaporation (1) le dépôt de CsClO₄ pur et par évaporation (2) le mélange CsClO₄ et CsCl.

Cette interprétation est aussi qualitativement cohérente avec les variations des rendements relatifs des ions Cl⁻ et ClO₄⁻ en fonction de l'amplitude du signal électron, représenté sur la *figure 6*. Au-delà de 100 mV, les électrons sont émis en majorité de la composante CsCl ce qui a pour effet de diminuer le rendement ramené aux électrons différenciés. Toutefois, alors que ClO₄⁻ diminue continûment, la baisse de Cl⁻ est stabilisée par l'augmentation du rendement de ces ions associés aux électrons provenant de CsCl, aux valeurs élevées des amplitudes (vers le maximum de la distribution électrons-voir *figure 1b*).

Enfin, l'évolution des rendements avec le temps est observée pour ce type de dépôt alors que tous les sels oxygénés sont stables. Il est raisonnable d'attribuer ces variations à l'évolution de la composante halogénure du mélange.

I - 3. Premiers éléments de comparaison

Les premières différences recensées entre halogénures et sels oxygénés de césium portaient sur les rendements pris dans leur définition stricte ions secondaires / ions incidents et montraient des valeurs nettement plus élevées pour les ions caractéristiques des sels oxygénés [2]. Le perchlorate de césium qui n'avait pas été étudié à l'époque confirme cette tendance du moins pour les échantillons non dégradés. La corrélation avec le nombre d'électrons émis simultanément à chaque impact est intéressante, en ce qui concerne les halogénures, parce qu'elle semble montrer une grande reproductibilité du nombre d'électrons émis simultanément à chaque impact d'ion incident (distributions étroites) du moins si la réponse du détecteur GMC

n'est pas trop déformée. Dans ces conditions l'émission ionique est aussi constante que le nombre d'électrons par impact est constant. En revanche, pour les sels oxygénés, chaque impact n'a manifestement pas statistiquement la même probabilité de conduire à l'émission d'un nombre d'électrons donné et que plus le nombre d'électrons est grand, plus grande est la probabilité de voir émettre simultanément un ion secondaire. Une telle corrélation n'avait jusqu'ici été mise en évidence que dans le cas d'un dépôt organique (stéarate de plomb $M = 284$ u) bombardé par des ions krypton d'énergie 1.16 MeV/u ainsi que l'a rapporté B. Monart [4]. Dans cette étude, il est montré que le rendement relatif de l'ion parent déprotoné $[M-H]^-$ croît constamment avec le nombre d'électrons émis puis présente une saturation pour les grands nombres d'électrons : une telle variation est parfaitement comparable à ce qu'on observe pour les ions caractéristiques des sels oxygénés.

Il est plus délicat de traduire la réponse en amplitude du détecteur GMC en nombre d'électrons atteignant simultanément le détecteur. Comme semblent l'indiquer nos résultats préliminaires et comme le rapporte B. Monart [4], l'utilisation d'un détecteur à barrière de surface pour déduire le nombre d'électrons de l'énergie totale déposée connaissant la tension d'accélération, peut conduire à des incertitudes importantes. Les plus sérieuses tiennent à la perte d'énergie dans la fenêtre d'entrée (qui doit conséquemment être la plus faible possible, d'où la nécessité de séries spéciales) et au coefficient de diffusion des électrons sur le silicium (conduisant à une perte d'énergie incomplète). Il semble néanmoins que l'écart entre les maxima des distributions caractéristiques des deux familles soit beaucoup plus important que celui observé avec le détecteur GMC : environ 350 pour CsI contre 15 pour $CsNO_3$. Ceci pourrait ainsi indiquer que le détecteur GMC a un comportement à saturation pour ce grand nombre d'électrons simultanés et que les distributions sont notablement plus larges que ce qu'on pouvait croire pour un taux de bombardement d'environ 2000 ions /s. Ceci ne suffit cependant pas à modifier les grandes tendances qu'on vient d'évoquer, à propos de l'émission des sels oxygénés.

Il reste maintenant à déterminer si ces gerbes d'électrons présentent des distributions angulaires particulières, si les corrélations entre émission électronique et ionique existent aussi spatialement, et surtout si ces émissions gardent la mémoire de la direction d'impact du faisceau incident, ce qui n'a encore jamais été observé pour des composés inorganiques.

II - Distributions angulaires des électrons et des ions secondaires

Suivant la procédure décrite au chapitre expérimental, le tracé d'une distribution angulaire résulte du déplacement mécanique d'une fente de largeur donnée devant le détecteur GMC. La distribution obtenue par déplacement dans le sens vertical d'une fente horizontale (plan du faisceau et de l'axe optique) est attendue symétrique, ce qui est bien vérifié comme le montre la *figure 10* du chapitre 1 pour deux cibles représentatives de chaque famille de sel de césium. Par la suite on se contentera donc de donner les distributions dans le plan horizontal (déplacement de la fente verticale) pour essayer de mettre en évidence une possible déviation résultant de l'angle d'incidence du faisceau primaire. On prendra enfin comme référence pour la mesure de ces rendements "angulaires" aussi bien des ions que des électrons le nombre d'ions incidents détectés par une diode placée derrière la cible.

Ce type de mesure est immédiatement interprétable pour l'émission ionique dans la mesure où la probabilité pour que deux ions identiques soient émis simultanément est faible. Ainsi, plus la largeur de la fente est faible, meilleure est la résolution spatiale. La *figure 7* rassemble les distributions normalisées à leur maximum des ions caractéristiques de quatre matériaux représentatifs, celle de I^- à partir de CsI, celle de SO_2^- à partir de Cs_2SO_4 , celle de NO_2^- à partir de $CsNO_3$ et comme référence organique celle de $[M-H]^-$ pour la phénylalanine. On peut observer qu'aussi bien dans le cas de l'iode que celui de la phénylalanine, la distribution est symétrique autour de la normale à la surface de la cible. Par contre, on peut conclure à une légère dissymétrie des ions SO_2^- et NO_2^- , ou plus vraisemblablement à l'existence d'une direction d'émission préférentielle dans le demi-espace opposé à celui contenant le faisceau incident. On retrouve par conséquent une situation très proche à celle rencontrée dans le cas de l'émission de très grosses biomolécules [6].

Les chiffres concernant l'émission électronique doivent prendre en compte le fait que chaque impact d'ion primaire sur la cible donnant naissance à une gerbe d'électrons, un rendement de 100% signifie qu'à travers la fente, la fraction de la gerbe non interceptée contient suffisamment d'électrons pour déclencher le détecteur GMC. Les valeurs numériques obtenues dépendent donc de l'ouverture de la fente. C'est ainsi qu'il convient d'apprécier les résultats de la *figure 8* où sont représentés les rendements d'électrons obtenus avec une fente verticale de largeur 0.5 mm, pour deux cibles représentatives des deux familles de sels de césium étudiées. On voit en particulier que les gerbes denses de CsI présentent la distribution la plus étroite autour de la normale à la cible. Le fait qu'on ne détecte qu'une gerbe sur deux dans cette direction privilégiée dans le cas de Cs_2SO_4 tient à la fois au fait que ces gerbes sont moins denses mais aussi au fait que leur distribution est plus large, ce qui est encore plus accentué pour la phénylalanine.

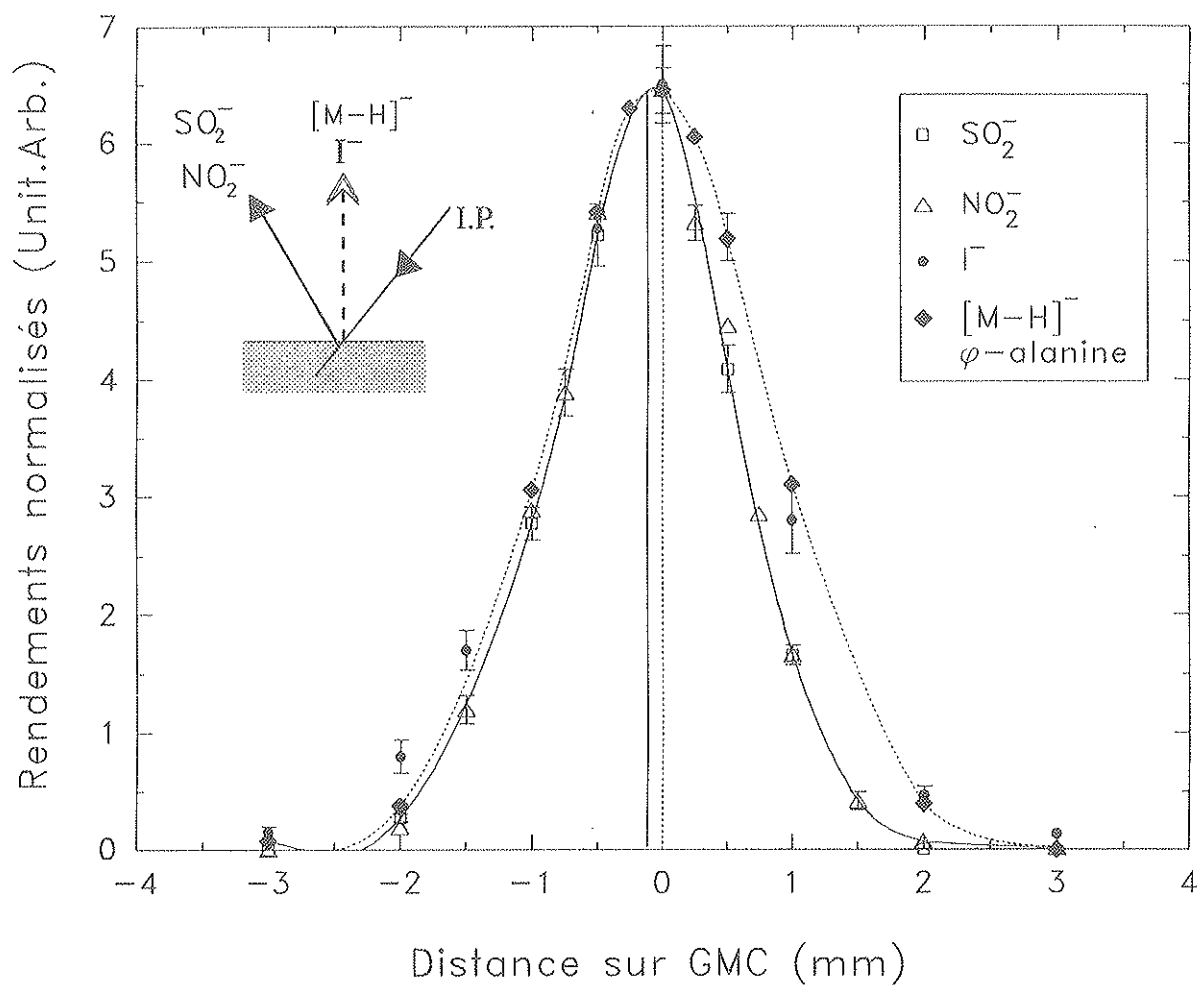


Figure 7 : Distributions angulaires horizontales des ions SO_2^- , NO_2^- , I^- et $[\text{M-H}]^-$ émis respectivement à partir de Cs_2SO_4 , CsNO_3 , CsI et phénylalanine ($M=165$ u), obtenues par déplacement d'une fente verticale (largeur 0.5mm) devant le détecteur GMC. La valeur 0 sur l'échelle horizontale indique la position du centre géométrique du système de détection. Les distributions sont normalisées à leurs valeurs maximales.

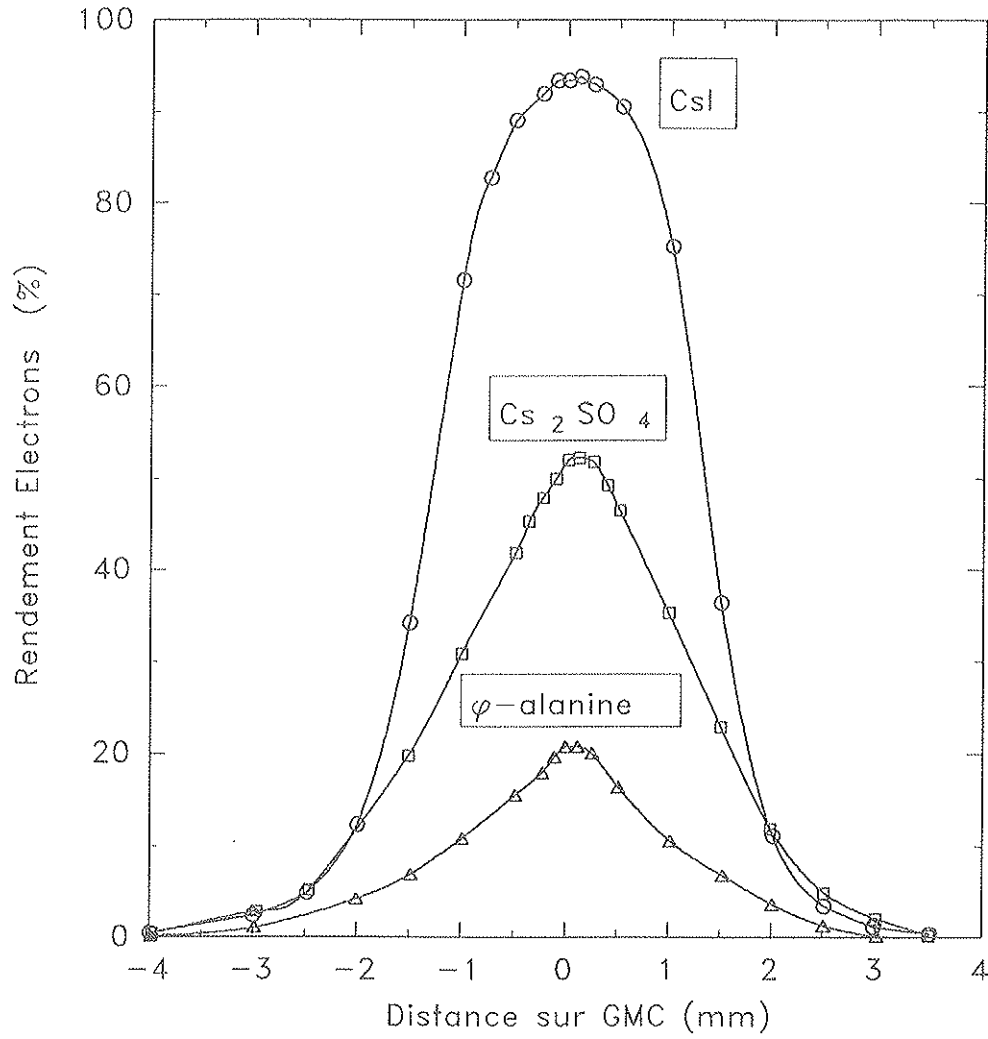


Figure 8 : Distributions angulaires des électrons émis à partir de cibles de CsI, Cs₂SO₄ et phénylalanine ($M=165$ u) obtenues par déplacement d'une fente verticale (largeur 0.5mm) devant le détecteur GMC. La valeur 0 sur l'échelle horizontale indique la position du centre géométrique du système de détection.

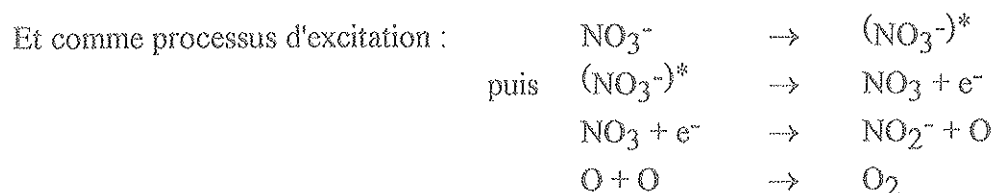
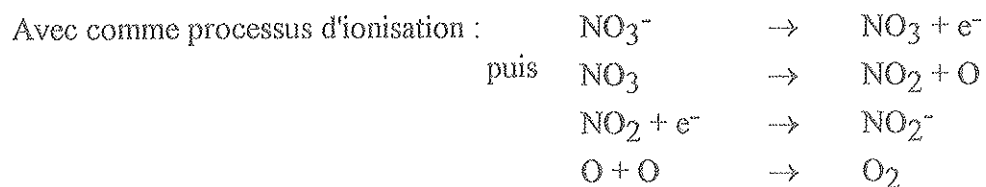
Le tracé de telles distributions peut apparaître comme une opération fastidieuse comparé à l'utilisation d'un détecteur à localisation par exemple [5]. Notre système optique a toutefois l'avantage de la simplicité et une très bonne reproductibilité a été observée. la précision n'est limitée que par la statistique de comptage en réduisant la largeur de la fente. La variation de la direction d'émission observée pour les sels oxygénés de césium n'a été jamais rapportée à notre connaissance pour aucun autre matériau inorganique. Par ailleurs, il importe de remarquer que dans le cas de la phénylalanine, l'ion $[M-H]^-$ ($M = 164$ u.) présente une distribution angulaire identique à celle des halogénures (*figure 7*), quant à celle associée à l'émission électronique, elle présente des caractéristiques semblables à celles des sels oxygénés (*figure 8*).

III - Discussion

Les premières mises en évidence d'une direction privilégiée dans l'émission ionique concernaient uniquement les ions moléculaires à partir de biomolécules [6]. A l'inverse, l'émission d'ions positifs à partir de l'iodure de césium a toujours été rapportée comme normale à la surface [7] y compris dans l'émission de masse élevée : à cet égard on a cité l'exemple de l'agrégat $[(CsI)_4Cs]^+$ dont la masse est comparable à celle de l'ion moléculaire $[M+H]^+$ émis à partir de LHRH (1182 u). Nous avons observé le même comportement pour les autres halogénures de césium que nous avons analysés, à savoir CsCl et CsBr. En comparant l'émission des ions positifs et négatifs de certains matériaux organiques, Moshhammer et al. [8] ont rapporté que les ions négatifs présentent des distributions angulaires plus larges que celles des ions positifs. Nous avons aussi obtenu un tel résultat pour tous les dépôts inorganiques de sels de césium étudiés. Les analogies s'arrêtent cependant là car si la direction privilégiée observée dans l'émission des ions moléculaires organiques peut s'interpréter par un effet d'expansion radiale à partir de la trace de l'ion primaire [9,10] il peut plus difficilement expliquer la différence entre halogénures et sels oxygénés. Seule une contribution des couches profondes pourrait rendre compte du phénomène pour ces derniers. Il faut donc envisager quels processus peuvent conduire à une modification en profondeur des sels oxygénés. On va voir que le processus de la radiolyse pourrait constituer une réponse à l'observation d'autres résultats expérimentaux.

Une étude très exhaustive de ce processus a été menée par différents investigateurs en utilisant principalement une irradiation gamma [11-14] en particulier dans de nombreux sels oxygénés tels nitrates, sulfates, chlorates, bromates et iodates. Le cas des nitrates en particulier est souvent rapporté comme par S.F Patil et al. [14]. En citant ces auteurs, le mécanisme de

décomposition par radiolyse du nitrate consiste en la libération de radicaux NO_3 , NO_2 et bien entendu d'électrons, à partir de réactions faisant intervenir des processus d'ionisation et d'excitation :



Ce mécanisme confère ainsi un rôle prépondérant aux électrons et à l'oxygène libéré dans le processus de radiolyse. Les électrons en particulier, après migration vers la surface sont soit émis, soit se recombinent avec les radicaux libérés pour permettre l'émission des ions NO_3^- et NO_2^- . En ce qui concerne le rôle de l'oxygène libéré dans le processus, on a essayé de simuler son action en maintenant une pression locale d'oxygène à la surface d'une cible de CsCl, mais sans qu'aucun changement ne soit observé dans l'émission de Cl^- et sans qu'aucun ion ClO_4^- ne soit détecté. La libération d'oxygène peut donc être considérée comme une conséquence du phénomène sans être un ingrédient de celui-ci.

D'autres observations expérimentales sont cependant plus significatives:

* Les valeurs de rendement deux fois plus importantes pour NO_2^- par rapport à NO_3^- [1-2] est compatible avec la formation des ions NO_2^- au profit des ions NO_3^- dans le processus.

* La distribution large du nombre d'électrons par impact est compatible aussi avec un processus de diffusion à partir des couches profondes du matériau vers la surface.

* On a déjà mentionné qu'à l'énergie incidente de 9 MeV (Ar^{3+}) à laquelle la plupart de nos expériences ont été réalisées, les rendements d'émission des ions caractéristiques des sels oxygénés ont été toujours trouvés plus élevés que ceux des halogénures [1-2]. On peut maintenant se poser la question si cette situation est ou non indépendante de cette énergie : comme le montre la *figure 9*, on constate que ce n'est pas du tout le cas. A trois énergies différentes, 9, 3 et 1.5 MeV, on a porté les valeurs du rendement des ions I^- , Cl^- , SO_2^- et NO_2^- , et celles du pouvoir d'arrêt électronique des matériaux correspondants (respectivement

CsI, CsCl, Cs₂SO₄ et CsNO₃), en les normalisant à 1.5 MeV. On constate ainsi que la variation du rendement de I⁻ et Cl⁻ est comparable à celle du pouvoir d'arrêt, alors que les variations relatives sont beaucoup plus importantes pour NO₂⁻ dans CsNO₃ et plus encore pour SO₂⁻ dans Cs₂SO₄. Manifestement, une fraction importante de l'énergie dissipée dans le matériau est alors responsable de l'émission, avec probablement une valeur seuil. Si nous n'avons pas pu travailler à des énergies plus faibles que 1.5 MeV dans ces expériences préliminaires, nous n'avons par contre détecté aucune émission spontanée pour une tension d'accélération de 5kV sur 2 mm. Il importe cependant de poursuivre ces expériences à des tensions plus élevées car une émission spontanée a été détectée pour 18 kV sur 4 mm mais en utilisant une grille [15]. Ces résultats contradictoires ne remettent cependant pas en cause notre interprétation.

Dans ces conditions, la voie la plus prometteuse est celle qui consiste à mettre en évidence une modification du matériau (sels oxygénés) sous l'impact du faisceau incident lui-même. Sur les zones irradiées, à partir d'une dose pour laquelle les traces des ions primaires commencent à se recouvrir, on devrait mettre en évidence une modification du rapport des rendements d'émission de NO₂⁻ par rapport à NO₃⁻. Il serait alors intéressant d'observer si l'irradiation par des ions rapides a ou non les mêmes effets linéaires sur l'évolution de la production d'ions NO₂⁻ et NO₃⁻ que ceux observés avec l'irradiation gamma [14].

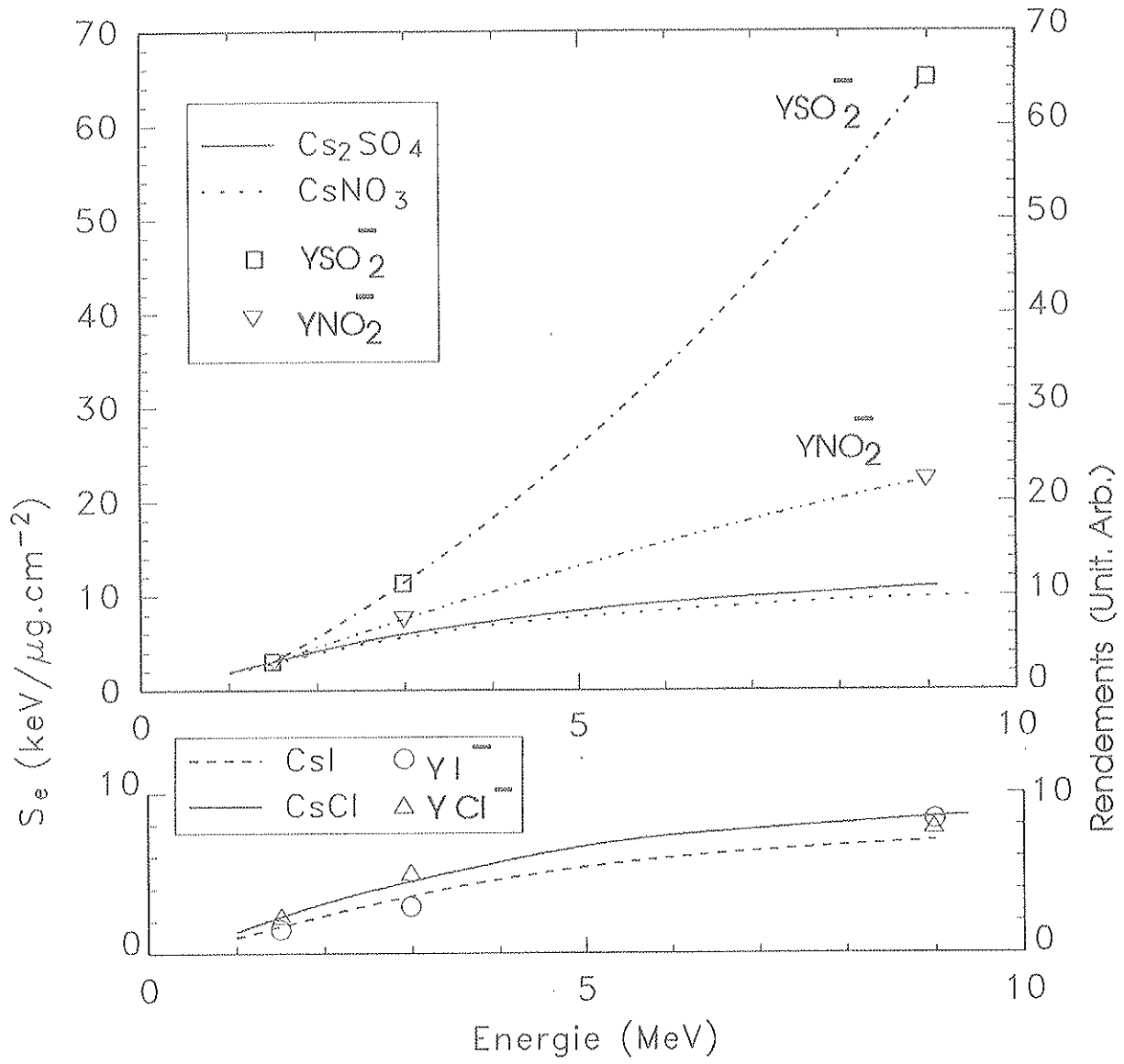


Figure 9 : Variation des valeurs de rendement des ions caractéristiques (I^- , Cl^- , SO_2^- et NO_2^-) et celles du pouvoir d'arrêt électronique des matériaux correspondants (respectivement CsI , CsCl , Cs_2SO_4 et CsNO_3) pour les ions Ar^{3+} en fonction de leur énergie. Normalisation à 1.5 MeV.

Références

- [1] A. Oladipo,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Claude Bernard LyonI (1988).
- [2] A. Oladipo, M. Fallavier and J-P. Thomas,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 105 (1991) 119.
- [3] O. Becker, S. Della-Negra, Y. Le Beyec and K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B16 (1986) 321.
- [4] B. Monart,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Paris Sud (1988).
- [5] K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B65 (1992) 149.
- [6] W. Ens, B.U.R. Sundqvist, P. Häkansson, A. Hedin and G. Jonsson,
Phys. Rev., B39 (1989) 763.
- [7] W. Ens, B.U.R. Sundqvist, P. Häkansson, D. Fenyö, A. Hedin and G. Jonsson,
J. de Phys., C2, 50, (1989) 9.
- [8] R. Moshhammer, R. Matthäus, K. Wien and G. Bolbach,
Proceedings of the 5. Int. Conf. on Ion Formation from Organic Solids (IFOSV)
ed. S.A. Hedin et al, 1989 Lövanger/Sweden, p17 (wiley&sons).
- [9] P. Demirev, G. Brinkmalm, D. Fenyö, A. Hedin, P. Häkansson and B.U.R. Sundqvist,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 111 (1991) 41.
- [10] B.U.R. Sundqvist,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 118/119 (1992) 265.
- [11] J. Cunningham,
J. Phys. Chem., 65 (1961) 628.
- [12] S. Kaucic and A.G. Maddock,
Tras. Far. Soc., 65 (1969) 1083.
- [13] S.F. Patil and B.T. Patil,
Radiocim. Acta, 27 (1980) 147.
- [14] S.F. Patil and N.R. Chiplunkar,
Rad. Eff. and Def. in Sol., 124 (1992) 175.

- [15] Y. Le Beyec, A. Brunelle,
Communication personnelle.

CHAPITRE III

PROFONDEUR D'ÉCHAPPEMENT DES
IONS SECONDAIRES ÉMIS
À PARTIR DE FILMS INORGANIQUES
ULTRA-MINCES

PROFONDEUR D'ECHAPPEMENT DES IONS SECONDAIRES EMIS A PARTIR DE FILMS INORGANQUES ULTRA-MINCES

I - Introduction

La profondeur d'échappement des particules émises au cours du processus de pulvérisation collisionnelle (à la base du SIMS) reste encore aujourd'hui un sujet largement débattu [1]. Alors que la plupart des prédictions théoriques attribuent à la première monocouche, plus de 80% de l'émission, les données expérimentales convaincantes sont en nombre limité. La raison en revient sans aucun doute à la difficulté d'obtenir des couches ultra-minces dont on est sûr de l'homogénéité ou pour lesquelles on sait relier une épaisseur moyenne à un taux de couverture. On peut néanmoins trouver dans les références [2] et [3] pour les métaux ainsi que pour les isolants [4] et [5] des approches expérimentales allant dans ce sens. En ce qui concerne la pulvérisation électronique, ce type de question a surtout reçu des réponses intéressantes pour les matériaux organiques [6-12] grâce au développement de la technique de Langmuir-Blodgett [13,14]. L'épaisseur de tels films est alors bien connue puisqu'on les forme monocouche par monocouche et surtout on peut dans certains cas alterner des couches de molécules différentes sur des substrats généralement métalliques. On a donc différents moyens d'estimer la profondeur d'émission des ions secondaires, mais aussi le rôle éventuel des interfaces dans le processus d'émission. Il est ainsi accepté actuellement que la profondeur d'émission pour de telles couches soit de l'ordre de 15 à 20 nm, (de l'ordre de 8 monocouches) et que le processus ait les caractéristiques d'une émission en volume [7-10]. Pour les matériaux inorganiques, une des rares références qu'on peut rapporter concerne le travail de R.D. Macfarlane et al. [27] sur l'adsorption de sels de césium sur du polypropylène et de chlorhydrate de rhodamine 6-G sur du mylar. A partir du rendement de Cs^+ dans le premier cas et de la masse 442 dans le second, ces auteurs avaient pu montrer qu'aux concentrations correspondant à la monocouche, une saturation était observée dans l'émission, ce qui constitue déjà une différence remarquable avec la situation précédente.

Certains métaux comme le chrome sont connus pour leurs propriétés d'accrochage sur les isolants et pour les faibles valeurs d'épaisseurs à partir desquelles on peut commencer à mesurer une conductivité (~ 0.2 nm - [15]). Ce dernier aspect s'est trouvé confirmé, en ce qui

concerne les dépôts préparés au LETI (voir conditions au paragraphe suivant) qui ont permis de mettre en évidence une résolution en profondeur SIMS de l'ordre de la monocouche pour des films de 1 nm [16]. De telles couches ne sont cependant intéressantes en PDMS qu'à cause de l'oxydation qu'elles subissent au cours de leur remise à l'air, ce qui rend favorable l'émission d'oxyanions, comme on le verra dans la suite. De plus le substrat de silice sur lequel on les prépare, a une émission caractéristique bien différenciée, comme on le verra également. Enfin dernier élément favorable, les films de silice obtenus par évaporation sont aussi connus pour leur homogénéité aux très faibles épaisseurs [4,5], même si leur stoechiométrie n'est pas toujours maîtrisable.

Enfin, les techniques récentes de dépôt par faisceau d'agrégat (LECBD : Low Energy Cluster Beam Deposition), comme celle développée au Département de Physique des Matériaux de Lyon [17], ont été utilisées dans le cadre de cette étude pour obtenir des films possédant une morphologie bien contrôlée et reproductible. Pour cette technique de dépôt, l'antimoine a été choisi car de nombreux résultats expérimentaux ont montré que de tels films croissent sur différents substrats (carbone amorphe, silicium, verre...) de façon bidimensionnelle [17,18]. On a pu en effet montrer que des couches continues de Sb_{1800} sont obtenues pour des épaisseurs équivalentes de l'ordre de 2.2 nm ce qui représente une quantité de matière déposée 10 fois moins importante pour atteindre le seuil de percolation électrique que dans le cas d'un dépôt classique par jet moléculaire Sb_4 (seuil de percolation à 37 nm)[19].

II - Conditions d'élaboration des films

II - 1. Dépôts de chrome et SiO_x

Les films métalliques ultra-minces de chrome ont été préparés au Laboratoire de Couches Minces et de Microélectronique de Grenoble par évaporation sous vide. Un faisceau d'électrons permet l'évaporation d'une poudre de chrome placée dans un creuset maintenu à une température de 150°C pendant l'évaporation. Le chrome évaporé se dépose ainsi sur le substrat, situé à 21 cm et tournant à 40 tours/mn. La vitesse du dépôt peut être variable entre 3.10^2 nm/s et 0.3 nm/s suivant l'épaisseur désirée. Des couches d'épaisseurs comprises entre 0.5 et 10 nm ont été déposées sur une plaquette de quartz (~ 100 μ m d'épaisseur) en deux séries d'expériences. Une première série a été constituée de trois échantillons d'épaisseurs de couche 1, 5 et 10 nm alors que la seconde était destinée à couvrir le domaine des très faibles épaisseurs, soit : 0.5, 1, 1.5, 2.5 et 3.5 nm. Les valeurs des épaisseurs, déduites de la calibration d'un système piézo-électrique installé dans l'évaporateur, ont été contrôlées ponctuellement à l'aide de différentes techniques physiques. Pour la couche annoncée à 1 nm par exemple, une valeur de 1.2 nm a été déterminée à l'aide de la technique ESCA [16]. Pour la

série de couches d'épaisseur 0.5, 1, 1.5, 2.5 et 3.5 nm, la rétrodiffusion élastique (RBS) à 150° de particules alpha de 3 MeV est particulièrement bien adaptée à une mesure précise du nombre d'atomes de chrome par cm^2 par intégration du pic correspondant et comparaison de la hauteur du front de montée du silicium (voir par exemple la référence [20]). La *figure 1* montre un spectre RBS correspondant à une épaisseur annoncée de 1 nm. Comme ces mesures sont indépendantes du nombre d'atomes d'oxygène résultant de l'oxydation par remise à l'air,

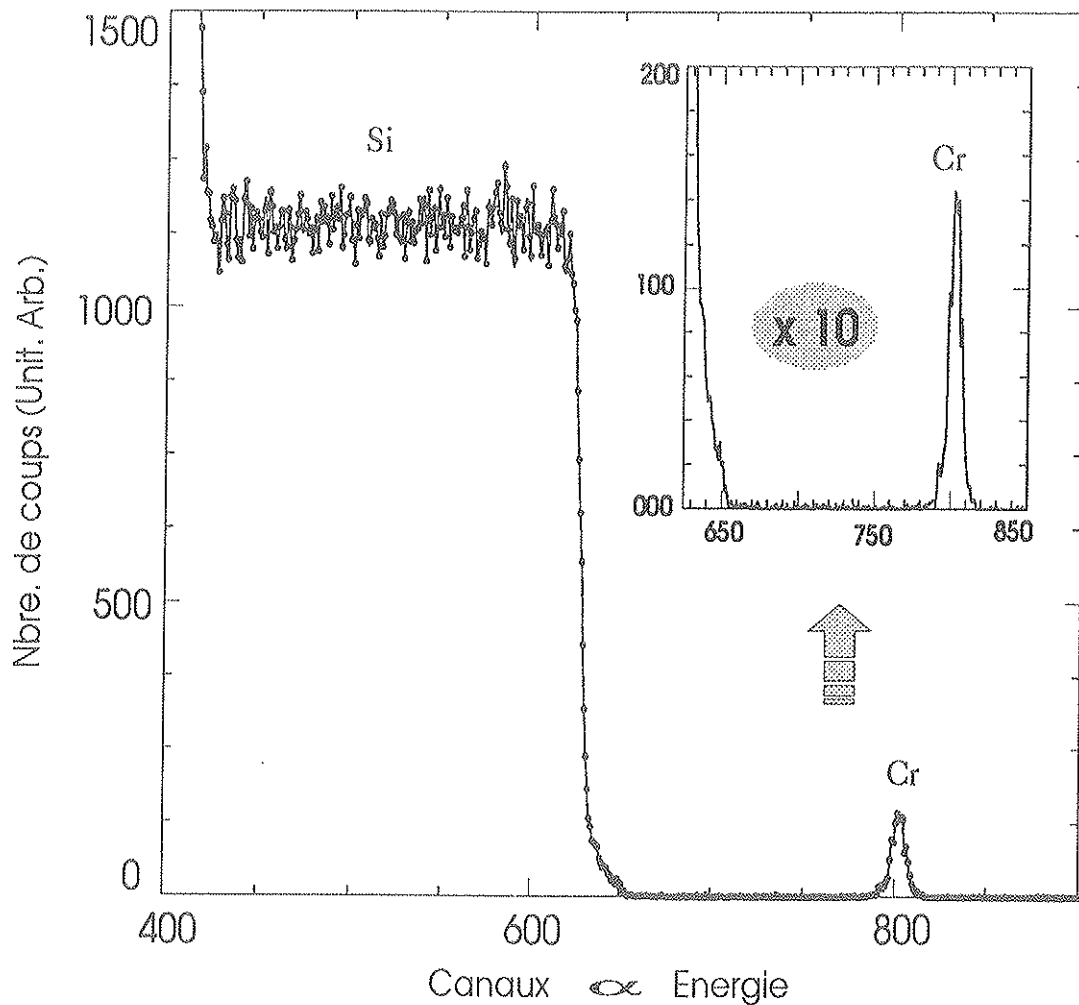


Figure 1 : Spectre de rétrodiffusion élastique (RBS) à 150° de particules alpha de 3 MeV correspondant à une couche de chrome d'épaisseur 1 nm déposée sur un substrat de quartz.

on est alors en droit de transformer ces valeurs en nm de chrome qui sont ceux déterminés in-situ par le monitoring piézo-électrique. Les valeurs trouvées sont alors respectivement 0.5, 0.9, 1.4, 2.4 et 3.7 nm. Le très bon accord des valeurs mesurées en RBS avec celles déterminées par le système piézo-électrique montre qu'on maîtrise bien cette mesure (incertitude $\leq 10\%$). Par ailleurs, l'observation de la couche d'épaisseur 1 nm par microscopie électronique en transmission montre que pour une telle épaisseur la couche de chrome est parfaitement continue (taux de couverture 100%) et présente une structure polycristalline. Ce résultat est illustré sur la micrographie de la *figure 2*.

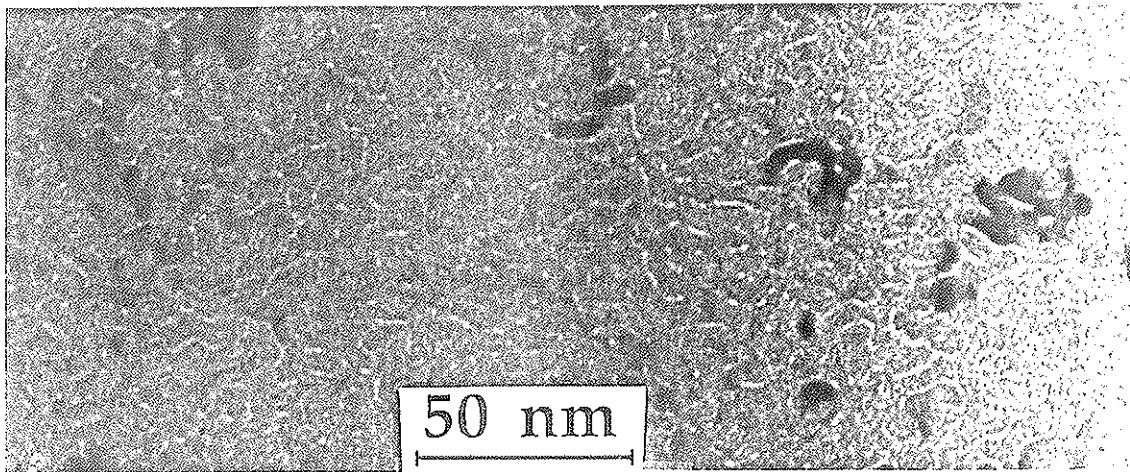


Figure 2 : Image en microscopie électronique en transmission d'une couche ultra-mince de chrome d'épaisseur 1 nm.

Les couches de SiO_x ont été élaborées au Département de Physique des Matériaux de Lyon, également par évaporation sous vide. Un faisceau d'électrons accéléré à 1200 V permet l'évaporation d'une poudre de monoxyde de silicium qui se dépose sur le substrat désiré, situé à une distance de 20 cm. Bien entendu, nous avons utilisé comme substrat les films de chrome continus (épaisseur 10 nm) sur quartz décrits précédemment. Ceci a concerné les films d'épaisseurs comprises entre 0.5 et 20 nm. Pour les couches de faibles épaisseurs (≤ 1 nm), nous avons aussi utilisé deux autres substrats à savoir, une couche de 30 nm d'agrégats d'antimoine déposée sur silicium d'une part, et un cristal de CsI (Tl) d'autre part. Une balance à quartz placée dans les mêmes conditions géométriques que le substrat, et étalonnée en utilisant comme précédemment la technique RBS, permet de contrôler l'épaisseur de la couche déposée. L'observation de telles couches par microscopie électronique en transmission montre que pour une épaisseur de 1 nm le film de SiO_x présente un taux de couverture de 100%.

II - 2. Dépôt d'agrégats d'antimoine

Ces dépôts ont été élaborés au Département de Physique des Matériaux de Lyon par la technique LECBD dont on rappelle brièvement le principe.

Les agrégats utilisés pour la croissance de films LECBD sont générés par nucléation assistée par gaz inerte dans une source similaire à celle développée par Sattler [21]. Le métal à évaporer est placé dans un creuset que l'on chauffe par effet Joule. La vapeur métallique formée se condense dans un gaz inerte (argon dans ces expériences) refroidi à la température de l'azote liquide. La taille des agrégats formés peut être modifiée en jouant sur la pression de ce gaz inerte. La distribution de taille des agrégats ionisés, obtenue par spectrométrie de masse à temps de vol, donne une bonne représentation de la distribution des agrégats neutres qui sont déposés sur le substrat [22]. Dans cette étude des agrégats de taille moyenne 1300 atomes ont été utilisés, ce qui correspond à des agrégats sphériques de diamètre moyen 4 nm (la densité est supposée être celle du Sb massif). Ces agrégats neutres sont déposés sur un substrat de silicium, sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr, avec une vitesse de croissance de dépôt de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$ qui correspond à un flux d'environ $10^{10} \text{ agrégats.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Une balance à quartz placée à côté du substrat permet le contrôle de telles épaisseurs dans la gamme 0.1 - 30 nm de la présente étude. Comme dans les deux cas précédents, la calibration en épaisseur du quartz a été obtenue en utilisant la technique RBS.

L'observation de ces dépôts par microscope électronique à transmission (MET) permet de relier la valeur de l'épaisseur au taux de couverture et à la morphologie du film. On montre sur la *figure 3* l'évolution du taux de couverture en fonction de l'épaisseur équivalente du dépôt pour les films les plus minces. Les résultats expérimentaux sont très comparables aux valeurs théoriques obtenues par un modèle où l'on considère que le recouvrement multiple est non

négligeable [23]. Dans ce modèle le taux de recouvrement théorique Θ_{th} est relié à l'épaisseur (e) du film déposé par la relation suivante :

$$\Theta_{th} \% = [1 - \exp (- 0.0173 \cdot e \cdot S)] \cdot 100\%$$

avec S , surface qu'occupe un agrégat de Sb (mesurée par MET) et e l'épaisseur exprimées respectivement en nm^2 et nm .

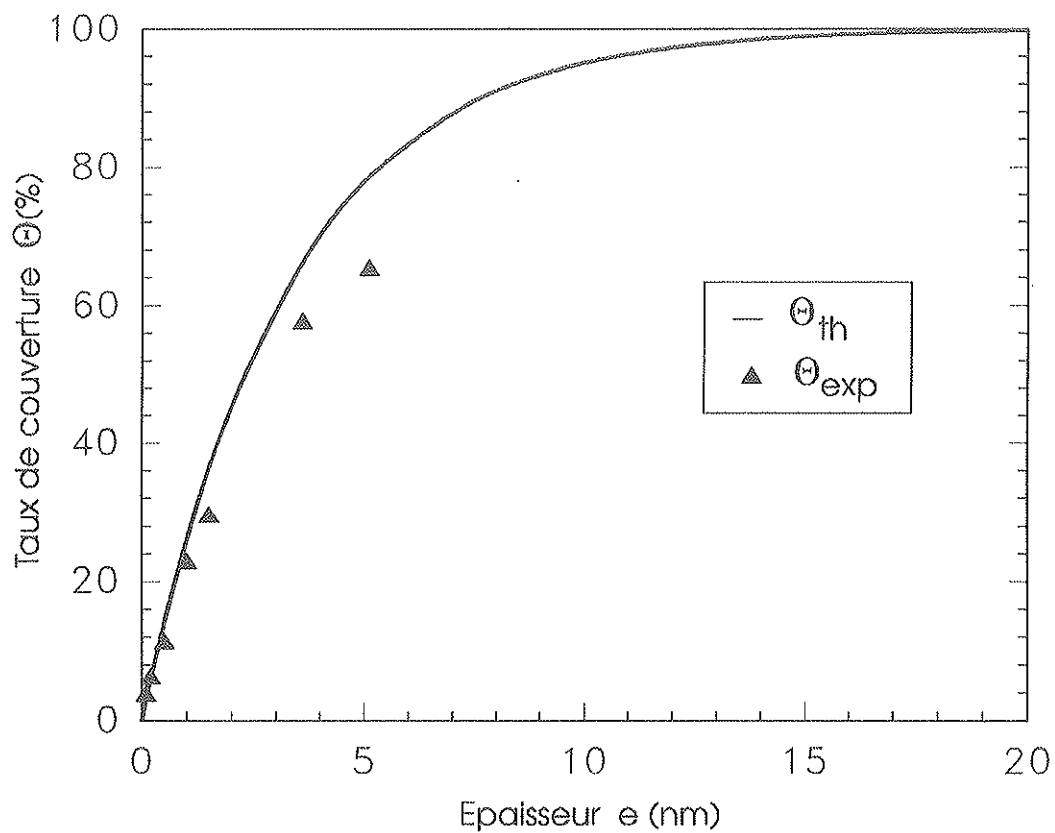


Figure 3 : Evolution du taux de couverture en fonction de l'épaisseur des films ultra-minces d'agrégats de Sb. Comparaison entre valeurs théoriques et résultats expérimentaux obtenus par MET.

III - Résultats expérimentaux et discussion

III - 1. Couches de Cr/quartz

L'émission ionique négative de telles couches est caractérisée par l'émission d'ions de $m/q = 85$, 101 et 169 attribués respectivement à CrO_2H^- , CrO_3H^- et $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{H}^-$. Comme dans d'autres exemples rencontrés au cours de ce travail, la pulvérisation électronique conduit à l'émission d'ions caractéristiques, non seulement de l'oxyde de surface, mais aussi de l'hydratation de celle-ci. En effet, une séquence comparable a déjà été rapportée en SIMS par Benninghoven [24], mais seulement après exposition à l'oxygène d'une surface polycristalline de Cr nettoyée in-situ, et sans la protonation observée ici. En ce qui concerne l'émission du substrat de quartz, on a là aussi des différences marquées avec ce qui a pu être observé en SIMS aussi bien pour SiO_2 que pour Si exposé à l'oxygène [25,26]. De tels matériaux sont ici essentiellement caractérisés comme on le verra en détails au chapitre 4 par l'émission d'ions négatifs de $m/q = 63$ et 79, attribués respectivement à $[\text{SiO}_2\text{H}_3]^-$ et $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$. La masse 79 présente une valeur de rendement deux fois plus importante que celle de la masse 63, comme dans le cas de la silice thermique (voir chapitre 4). On a également observé une accumulation de charges à la surface du substrat de quartz lors de son analyse mais seulement si aucune couche métallique n'assure de contact avec le porte-cible. On montre sur la *figure 4* les spectres de masse typiques obtenus, d'une part, dans le cas du substrat de quartz (*fig 4a*) et, d'autre part, dans le cas d'une couche de chrome d'épaisseur 1 nm (*fig 4b*). Pour une telle épaisseur, les ions caractéristiques du substrat deviennent quasiment indétectables alors que les masses 169, 85 et surtout 101, caractéristiques de la couche de chrome, sont détectées avec une excellente sensibilité.

Un tel système permet ainsi de suivre simultanément, en fonction de l'épaisseur des couches, l'évolution du rendement d'émission des ions caractéristiques de la couche et du substrat. Ces évolutions sont présentées sur la *figure 5* pour les couches analysées d'épaisseurs comprises entre 0.5 et 10 nm. Les valeurs des rendements de CrO_2H^- et CrO_3H^- étant très proches, aucune normalisation n'a été nécessaire et les points présentés avec des barres d'erreurs sont des valeurs moyennes mesurées sur au moins deux échantillons de Cr de même épaisseur et provenant de la même plaquette. On voit très clairement qu'à 0.5 nm, on a atteint aussi bien 90% de la saturation du rendement ionique caractéristique du chrome que 90% de réduction du rendement ionique caractéristique du substrat de quartz. Il apparaît donc qu'on se trouve dans le cas extrêmement favorable où apparemment le dépôt présente une excellente homogénéité et surtout que ni la présence de l'interface ne perturbe l'émission due à la couche, ni la nature de la couche ne perturbe le transport des ions du substrat.

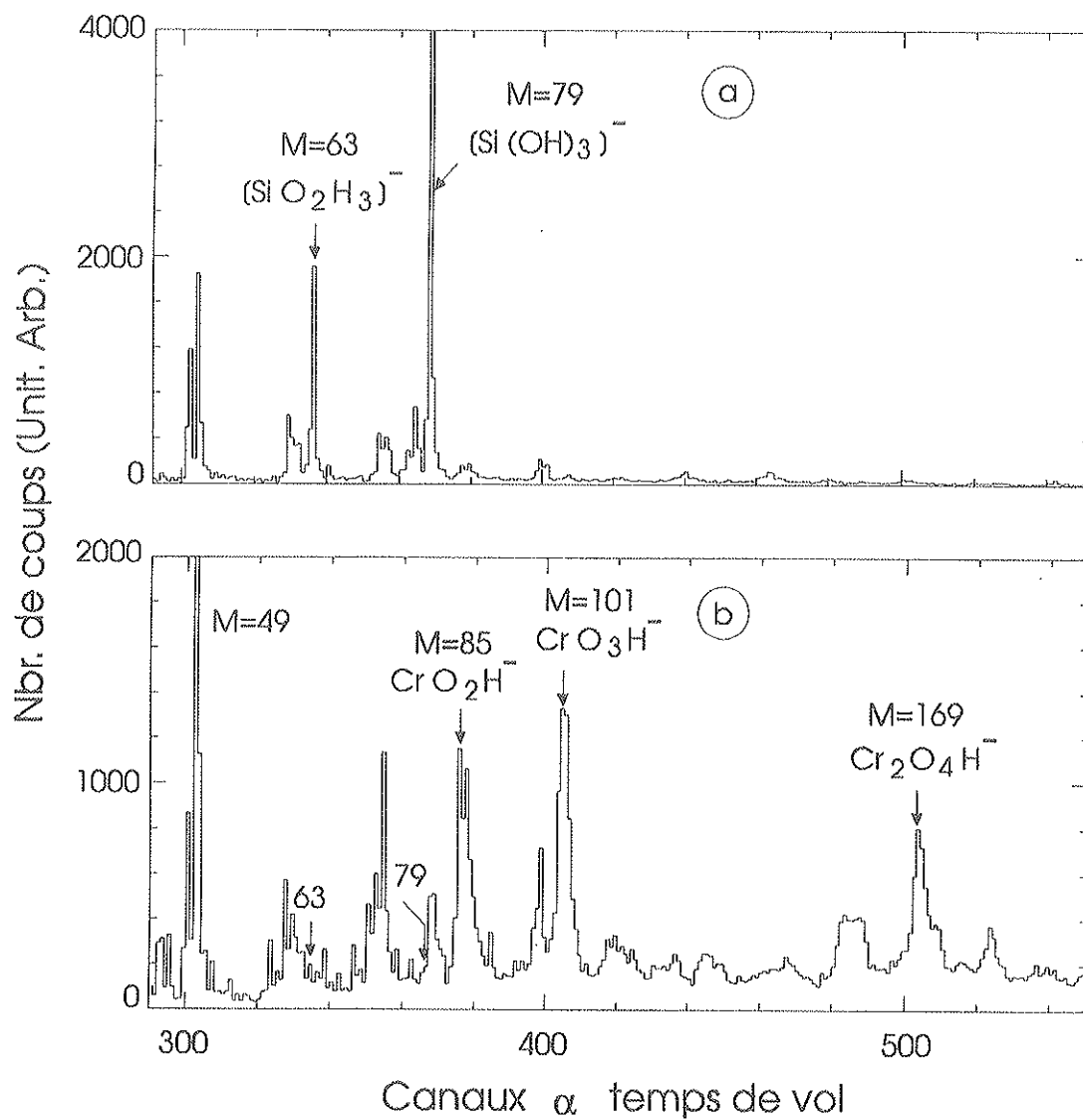


Figure 4 : Spectre de masse d'ions négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} (9 MeV), à partir de :

- a) substrat de quartz.
- b) couche de Cr d'épaisseur 1nm.

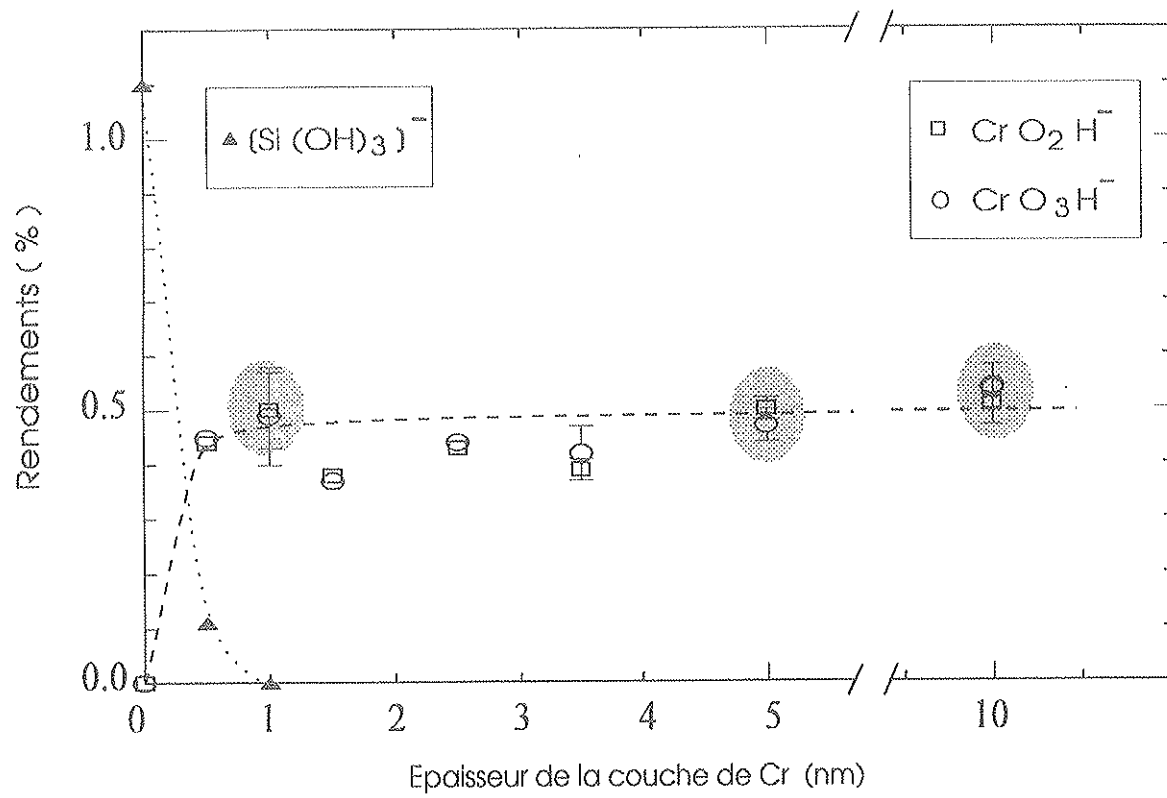


Figure 5 : Evolution du rendement d'émission des ions caractéristiques de la couche de Cr (CrO_2H^- et CrO_3H^-) et du substrat de quartz ($[Si(OH)_3]^-$) en fonction de l'épaisseur du film de chrome déposé.

III - 2. Couches de SiO_x

Compte tenu des résultats précédents, l'inversion de l'ordre des couches doit conduire à un résultat identique ou révéler les causes d'erreurs possibles dans ce type de mesure. On montre sur la *figure 6* les spectres d'ions négatifs émis à partir de tels films déposés sur une couche de chrome d'épaisseur 10 nm. Le dépôt d'un film de SiO_x d'épaisseur 0.5 nm sur cette couche de chrome conduit au spectre de la *figure 6a*, spectre pour lequel les ions caractéristiques du chrome (CrO_2H^- , CrO_3H^- et $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{H}^-$) sont toujours détectés mais pas les ions caractéristiques de la couche de SiO_x . C'est seulement pour une couche de 1 nm (*figure 6b*), que les masses 63 et surtout 79 sont apparentes. La disparition des masses 101 et 169 traduit l'extinction de l'émission due au substrat de chrome et la détection de la masse 85 montre simplement qu'une interférence pourra exister aux faibles épaisseurs entre un contaminant de surface et l'ion CrO_2H^- . Comme dans le cas de la silice thermique et du quartz, les valeurs de rendement de la masse 63 sont presque toujours deux fois moins importantes que celles de la masse 79 : c'est donc le rendement de cette masse qui permettra de déterminer la profondeur d'émission en faisant varier l'épaisseur de telles couches de SiO_x sur le substrat de chrome. Dans ce but, nous avons étudié deux séries de dépôts d'épaisseurs croissantes : 1, 2 et 20 nm pour le premier lot ; 0.5, 1, 6, 10 et 20 nm pour le second, en prenant une couche de chrome d'épaisseur 10 nm comme substrat. Le résultat de ces investigations est représenté sur la *figure 7* : la saturation n'est obtenue ici qu'à 1 nm mais ce résultat est bien reproduit d'une série à l'autre, ce qui tend à montrer que la reproductibilité sur l'épaisseur des dépôts est satisfaisante. Enfin, cette valeur de 1 nm correspond aussi à l'extinction de l'émission du substrat quand celui-ci est un dépôt d'antimoine de 30 nm d'épaisseur, comme le montre la *figure 8*. Les désaccords liés à la nature du substrat apparaissent pour les épaisseurs inférieures au nm. Pour l'épaisseur nominale de 0.5 nm, on voit clairement sur la *figure 9*, que l'atténuation du substrat est nettement différente pour des couches déposées simultanément sur l'antimoine et sur la face clivée d'un cristal de CsI dopé au thallium. L'atténuation du chrome pour une couche de même épaisseur mais correspondant à une autre évaporation est également représentée. Malheureusement, on a une grande imprécision sur les valeurs correspondantes du rendement ionique de la masse 79 du dépôt de SiO_x , d'une part à cause du rapport signal sur bruit qui est important, et d'autre part parce que la masse 79 constitue un contaminant dans l'émission ionique de Sb. Dans ces conditions, l'accord observé pour le substrat Cr et CsI peut être purement fortuit, les deux dépôts pouvant être d'épaisseurs réelles différentes. Il faut toutefois noter que ce type de problème a aussi été rencontré par Macfarlane et al. [27] dans le cas d'une même épaisseur de couche de rhodamine 6-G sur deux substrats polymère différents. Une atténuation totale est observée pour le polypropylène alors que le signal du mylar est toujours transmis. L'important message de ces expériences, à vérifier dans notre cas, est que,

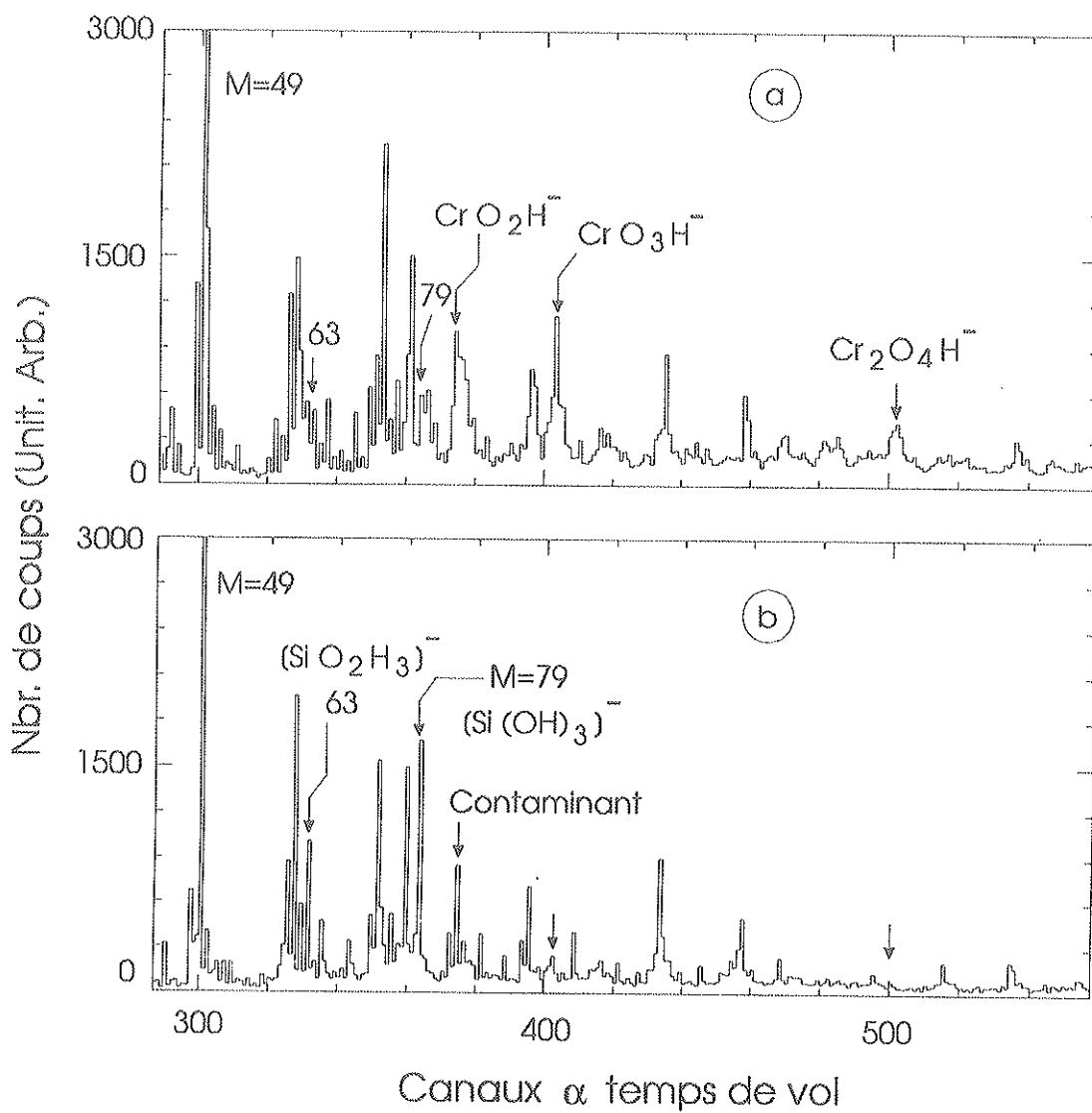


Figure 6 : Spectre de masse d'ions négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} (9 MeV), à partir de :

- a) couche de SiO_x d'épaisseur 0.5 nm.
- b) couche de SiO_x d'épaisseur 1 nm.

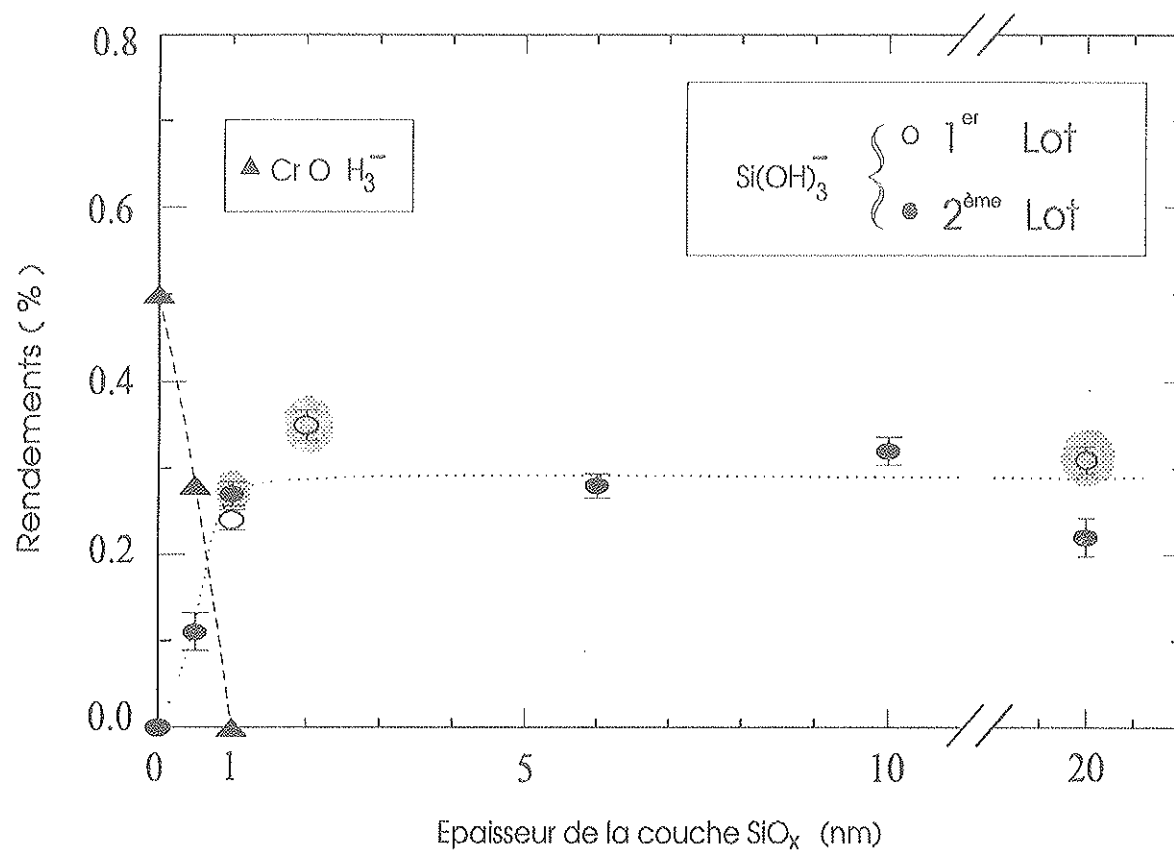


Figure 7 : Evolution du rendement d'émission des ions caractéristiques de SiO_x ($[\text{Si(OH)}_3]^-$) et du substrat de chrome (CrO_3H^-) en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_x .

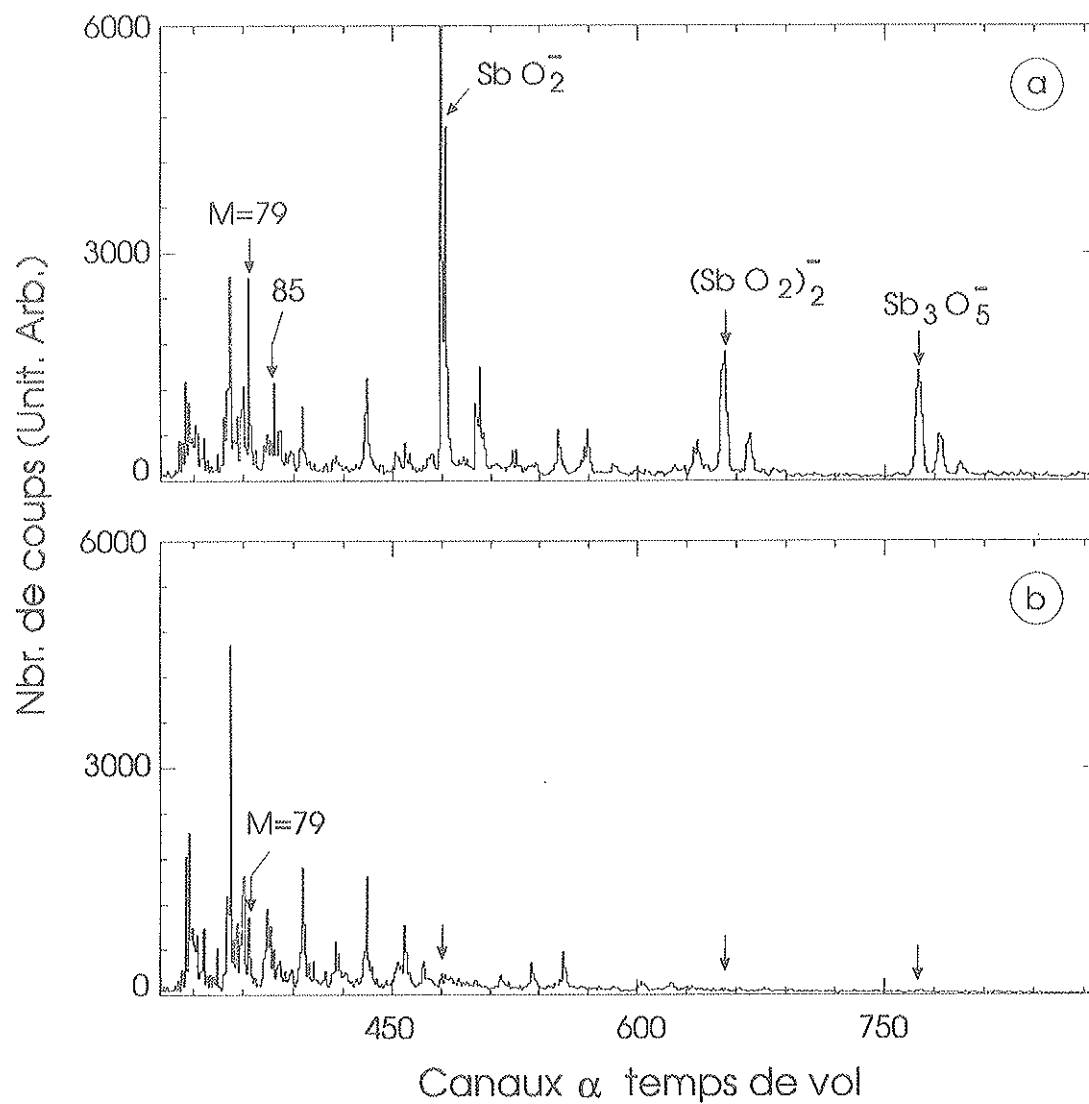


Figure 8 : Spectre de masse d'ions négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} (9 MeV), à partir de :

- a) substrat d'antimoine ($e=30nm$).
- b) couche de SiO_x d'épaisseur 1 nm.

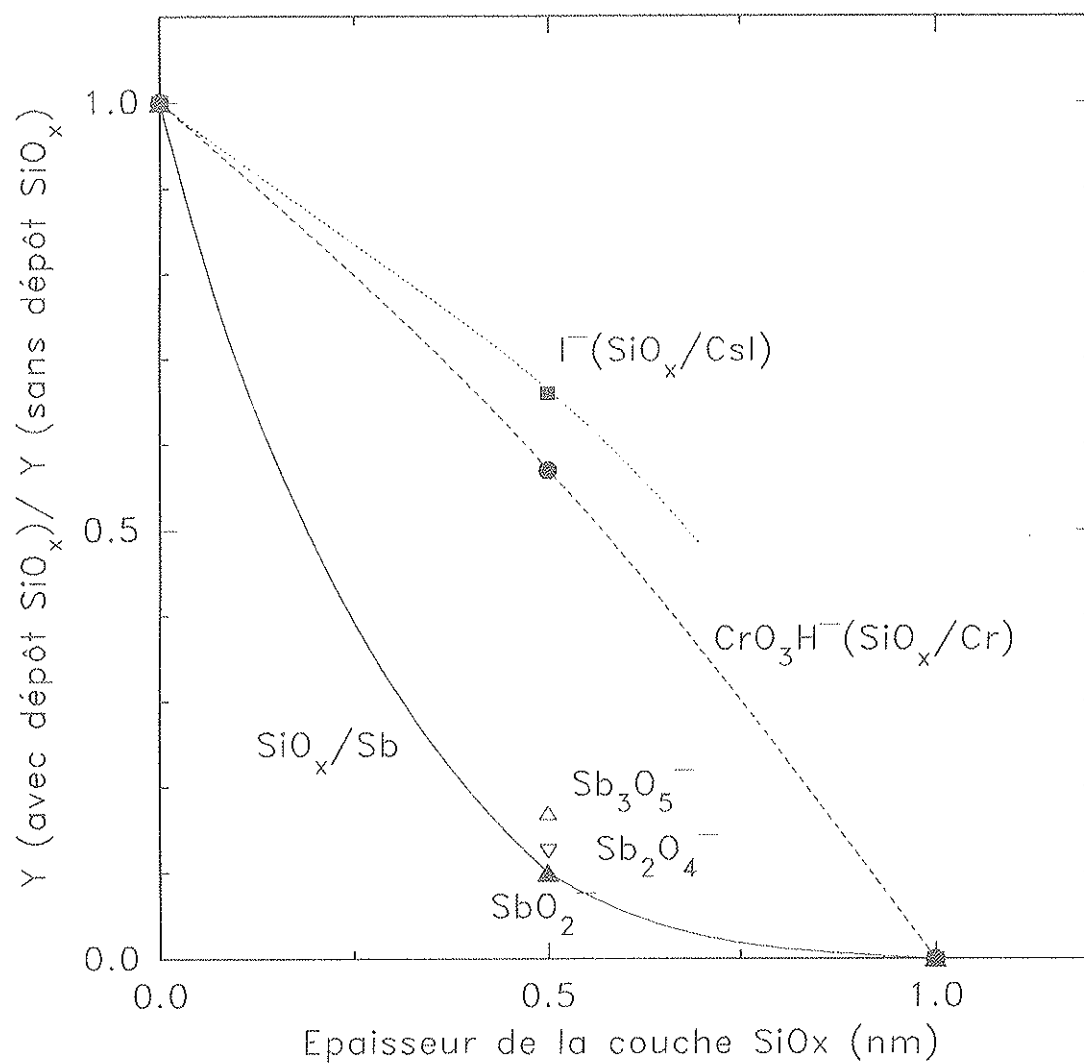


Figure 9 : Atténuation du rendement d'émission des ions SbO_2^- , Sb_2O_4^- , Sb_3O_5^- , CrO_3H^- et I^- caractéristiques respectivement des substrats d'antimoine, chrome et CsI (Tl) en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_x déposée.

pour d'aussi faibles épaisseurs, les sites d'adsorption ont peut-être des distributions très différentes (ou les taux de recouvrement sont très différents).

Enfin, ces expériences préliminaires mettent en évidence des différences importantes dans le transport et (ou) la formation des agrégats en provenance du substrat, à travers la couche. Par exemple, pour le substrat de chrome, on passe d'une réduction de 1.75 pour CrO_3H^- (101 u) à 1.55 pour $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{H}^-$ (169 u). Pour le substrat de CsI, quand le rendement de I^- (127 u) est réduit d'un facteur 1.5, celui de CsI_2^- (387 u) est réduit d'un facteur 1.1. Enfin, les écarts sont les plus forts là où les réductions sont les plus fortes : pour le substrat de Sb, quand le rendement de SbO_2^- (153-155 u) est réduit d'un facteur 10, celui de Sb_2O_4^- (306-310 u) est divisé par 8 et celui de Sb_3O_5^- (443 - 449 u) seulement par 6. A la vue de ces résultats, on peut être tenté de dire que le dépôt sur Sb était plus épais que celui sur CsI (résultant pourtant d'une même évaporation), ce dernier étant bien comparable à celui sur Cr (quoique résultant d'une évaporation différente), mais nous n'en avons pour l'instant aucune confirmation expérimentale. Toutefois, d'une façon systématique, plus l'agrégat est léger plus la réduction de son rendement est importante. Ce résultat semble démontrer que c'est la surface qui contrôle la formation des agrégats car on a du mal à imaginer que la diffusion à travers la couche piège d'avantage l'agrégat le plus léger (voire l'ion lui-même) ou que des recombinaisons favorisent systématiquement les lourds. Par contre ces recombinaisons sont peut-être très favorables en surface.

III - 3. Couches d'agrégats de Sb/Si

Comme dans le cas des dépôts de chrome, les couches d'antimoine se caractérisent par une émission ionique d'oxyanions. Comme on peut l'observer sur la *figure 10*, une couche fraîchement préparée conduit à l'émission d'agrégats négatifs du type $[(\text{SbO}_2)_n]^-$ qu'on repèrera comme A_n , mais aussi de type $[(\text{SbO}_2)_n\text{SbO}]^-$ qu'on identifiera comme B_n (*figure 10a*). Non seulement, le rendement d'émission de ces agrégats augmente, mais de nouveaux pics peuvent même apparaître, comme la série $[(\text{SbO}_2)_n\text{SbO}_3]^-$ identifiée comme C_n (*figure 10b*). Trois pics correspondant aux masses 213, 366, et 503 sont associés à l'apparition de C_0 , C_1 et C_2 dont ils ne diffèrent respectivement que de 44 u (CO_2) pour les deux premiers et 28 u (CO) pour le troisième. Comme le montre le spectre de la *figure 10c*, ce sont ces nouveaux pics, correspondant de toute évidence à une "oxydation" lente qui font la différence entre une couche de dépôt d'agrégats et le résultat d'un jet moléculaire. Dans cette dernière situation, par contre, les deux pics aux masses 211 et 225 sont difficilement attribuables à des agrégats d'antimoine, le doublet caractéristique des pics associés à cet élément étant absent. En dehors des différences de morphologie qu'on a évoqué précédemment, on doit encore signaler que les

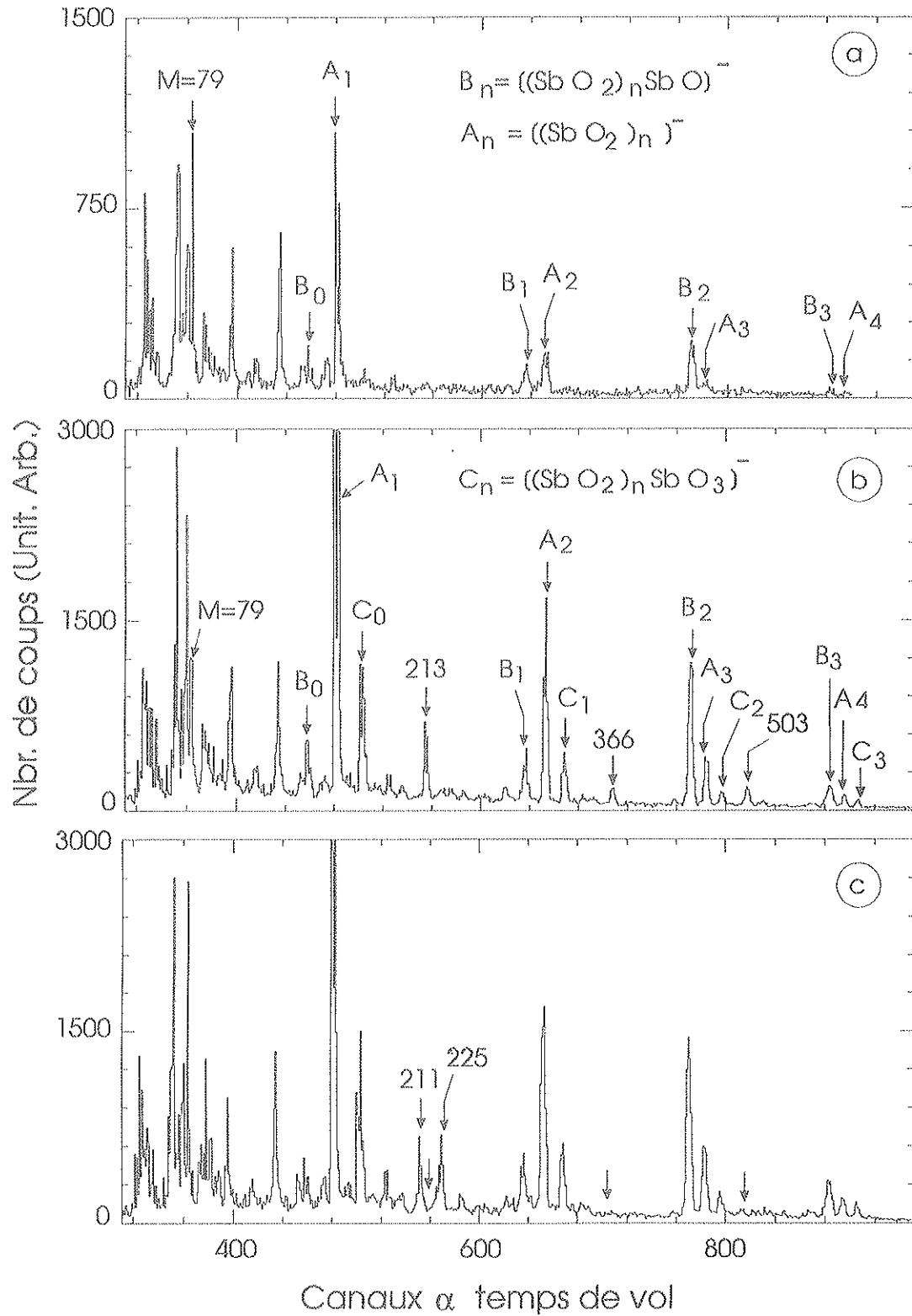


Figure 10 : Spectres de masse d'ions négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} (9 MeV), à partir d'une couche d'agrégats de Sb d'épaisseur 30 nm déposée sur un substrat de silicium :

- a) élaborée par faisceau d'agrégats (LECBD) et analysée tout de suite après sa préparation.
- b) élaborée par faisceau d'agrégats (LECBD) et analysée 3 mois après.
- c) élaborée par jet moléculaire (MBD) et analysée 3 mois après.

couches LECBD présentent une structure amorphe alors que les couches par jet moléculaire (MBD) présentent une structure complètement cristalline.

Une telle évolution en fonction du vieillissement à l'air a été suivie plus en détail pour trois épaisseurs de couches représentatives du domaine d'intérêt de notre étude, l'une (1.6 nm) inférieure au seuil de percolation (2.2 nm) les deux autres supérieures à ce seuil (2.6 et 5 nm), et ce sur une durée de 23 jours. Sur cette période, les agrégats de type C_n n'ont pu être détectés et nous reportons ici l'évolution des plus intenses, à savoir SbO_2^- , $Sb_2O_4^-$ et $Sb_3O_5^-$. On constate ainsi, comme l'illustre pour la *figure 11* le cas représentatif de l'ion SbO_2^- , que le rendement d'émission est identique au départ pour les trois couches, qu'il augmente de façon identique dans les premiers jours, mais qu'il se différencie ensuite progressivement par une augmentation moins importante pour la couche la plus épaisse. En dépit du manque de points

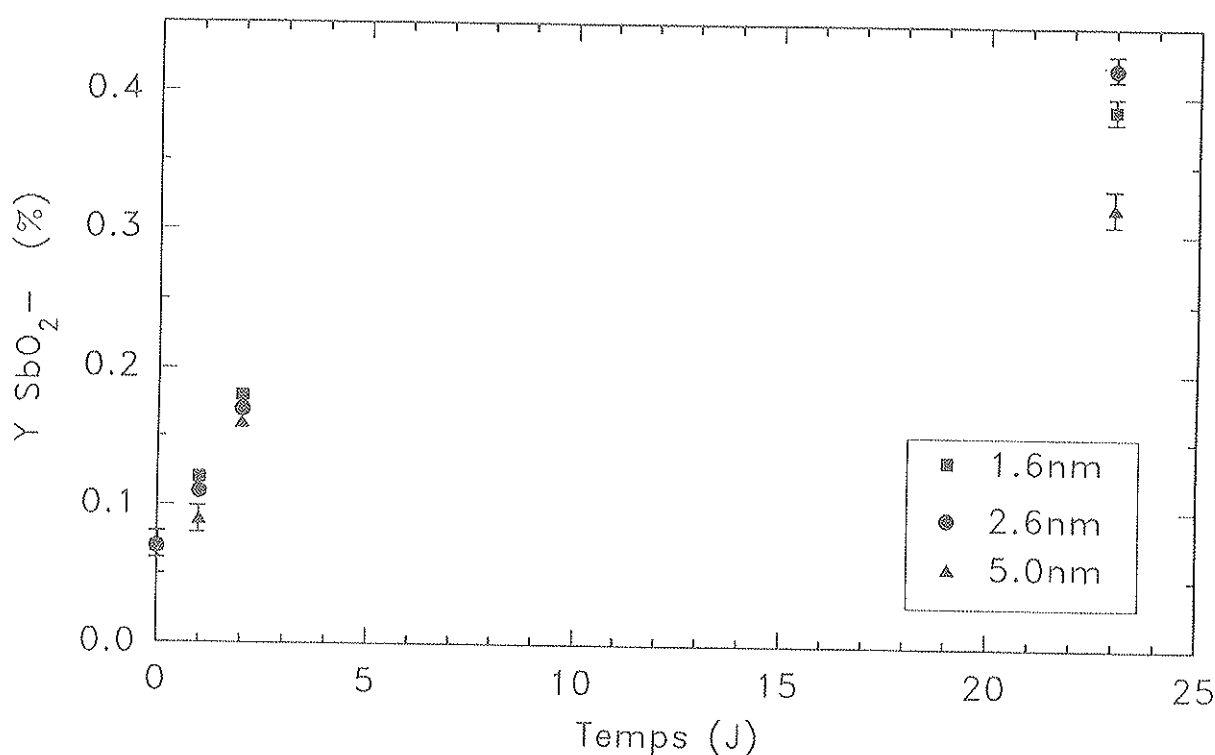


Figure 11 : Evolution du rendement d'émission de SbO_2^- en fonction du temps d'exposition à l'air de couches d'agrégats d'antimoine d'épaisseurs: 1.6 nm, 2.6 nm et 5 nm.

expérimentaux dans la zone de saturation, on peut penser que pour la couche la plus épaisse (taux de couverture de 80%), la surface concernée par l'oxydation est soit moindre soit moins réactive. De plus, le processus d'oxydation atteint plus rapidement son niveau de saturation. Cette dernière remarque est confirmée par les évolutions de rendement présentées sur la *figure 12*, où l'on peut observer l'influence du processus d'oxydation sur le rendement de l'ion suivi. Dans les premiers jours, l'augmentation est d'autant plus forte que la masse de l'agrégat est élevée, mais dans la phase ultérieure d'évolution, cette situation s'inverse. Le manque de points expérimentaux sur la *figure 12* nous conduit à ne retenir que la croissance quasi-linéaire des premiers jours et le niveau de saturation (représentés en pointillés). On voit ainsi très nettement que la saturation devra avoir lieu plus tôt pour la couche la plus épaisse.

Ces évolutions sont cohérentes avec les observations de microscopie électronique en transmission (MET) qui montrent que le "pavage" aléatoire qui préside à la construction de la couche, n'apparaît pas affecté par le vieillissement à l'air. Ceci permet de penser que la surface extérieure des grains s'est oxydée, surface dont on peut prédire la variation en fonction du taux de couverture. Jusqu'au seuil de percolation cette variation doit être linéaire, et être ensuite moins marquée jusqu'à la saturation qu'implique 100% de recouvrement. Une telle variation n'est pas retrouvée dans l'évolution du rendement des ions caractéristiques de la couche, en fonction du taux de couverture, telle qu'elle est montrée *figure 13*, aussi bien pour SbO_2^- que Sb_2O_4^- . (On notera que les points expérimentaux représentés proviennent de deux séries indépendantes, l'une correspondant aux taux de couverture, 3, 15, 38 et 100 %, l'autre à 38, 78 et 54 %, couches analysées juste après leur préparation). L'augmentation du rendement aux faibles taux de couverture est beaucoup plus rapide que prévu jusqu'au seuil de percolation pour lequel la valeur obtenue est très proche de la saturation. Pour interpréter ces résultats, on est obligé d'admettre qu'au dessous du seuil de percolation, le rendement par agrégat est d'autant plus élevé que la taille de cet agrégat est faible. Du seuil de percolation à la couverture totale, cet effet de taille disparaît progressivement pour être compensé par l'augmentation finale de la surface jusqu'à la saturation.

Il est particulièrement regrettable que pour cette série d'expériences, on n'ait pu suivre le signal du substrat. Nous avons privilégié le silicium, car c'est un substrat avec lequel on peut être certain de la morphologie des couches et de la relation entre épaisseur moyenne et taux de couverture. Malheureusement pour l'analyse, la masse 79 caractéristique est totalement parasitée par une impureté de Sb, qui même pour les épaisseurs les plus élevées, a un rendement comparable à ce qu'on observe sur le substrat non recouvert. Il est bien évident que la variation de l'émission due au substrat est une donnée importante pour notre interprétation mais le choix de ce dernier ne pourra s'effectuer que sur les seuls critères de la sélectivité de l'émission, mais aussi de la corrélation épaisseur-seuil de percolation.

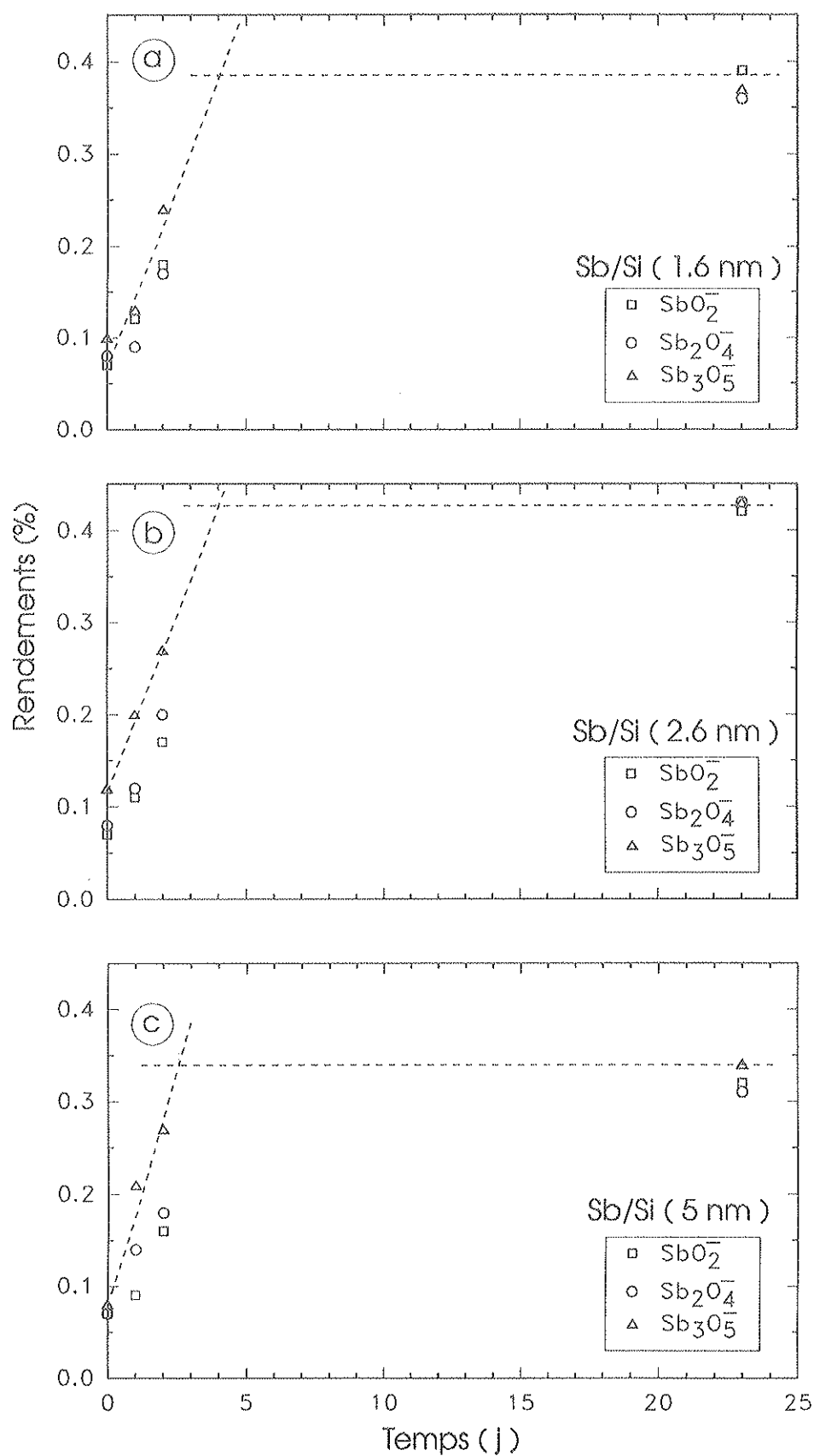


Figure 12 : Evolution dans le temps du rendement d'émission d'ions polyatomiques négatifs SbO_2^- , Sb_2O_4^- et Sb_3O_5^- émis à partir d'une couche d'agrégats d'antimoine d'épaisseur : 1.6 nm (a), 2.6 nm (b) et 5 nm (c).

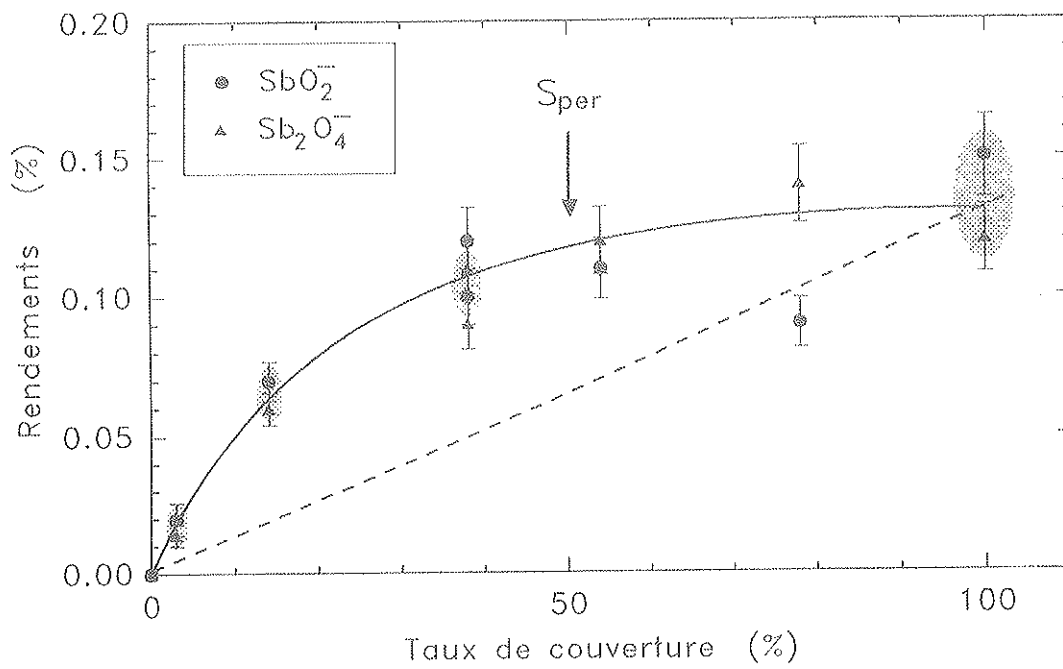


Figure 13 : Evolution du rendement d'émission des ions SbO_2^- et Sb_2O_4^- en fonction du taux de couverture du substrat de silicium par des couches d'agrégats d'antimoine d'épaisseurs variables de 0 à 30 nm.

Références

- [1] K. Wittmaack
in "Sputtering by Particle Bombardement III " ed. by R. Behrisch and K. Wittmaack
(Springer - Verlag Berlin Heidelberg 1991) p169.
- [2] H. Niehus, E.G. Bauer,
Electron. Fisc. Apl. 17, (1974), 53.
- [3] S. Prigge, E. Bauer,
in Advances in Mass Spectrometry, Vol.8.A, ed. by A. Quale. (Heyden, London
1980) p543.
- [4] G. Fuchs, D. Neiman, H. Poppa,
Thin. Solid. Films, 207, (1992), 65.
- [5] L. Bachmann, H. Hilbrand,
in R. Niedermayer and H. Mayer (edts), in Basic Problems in Thin Solid Film
Physics, Vandenhoech & Ruprecht, Goettingen, 1966, p77.
- [6] G. Bolbach, S. DellaNegra, C. Deprun, Y. Le Beyec and K.G. Standing,
Rapid commun. Mass. Spect. 1, (1987), 22.
- [7] G. Säve, P. Håkansson, B.U.R. Sundqvist and U. Jönsson
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B26, (1987), 571.
- [8] G. Säve, P. Håkansson, B.U.R. Sundqvist, E. Söderströme, S.E. Lundquist and
J. Berg.
Int. J. of Mass Spectrom. Ion Proc., 78, (1987), 254.
- [9] G. Bolbach, R. Beavis, S. DellaNegra, C. Deprun, W. Ens, Y. Le Beyec,
D.E. Main, B. Schueler and K.G. Standing.
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B30, (1988), 74.
- [10] S. DellaNegra, C. Deprun, H. Joret, Y. Le Beyec, I. Bitensky, G. Bolbach,
R. Galera and K. Wien,
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B52, (1990), 1 21.
- [11] H. Joret,
Thèse de Diplôme de doctorat, Université Paris Sud (1990).
- [12] G. Bolbach, A. Viari, R. Galera, A. Brunot and J.C. Blais,
Int. J. of Mass Spectrom. Ion Proc., 112, (1992), 93.

- [13] K. B. Blodgett, I. Langmuir,
Phys. Rev. 51, (1937), 964.
- [14] V. K. Agarwal,
Phys. Today, 41(1988), 40.
- [15] J.A.J. Lourens, S. Aarj, H. F. Helbig, El-Sayed A. Mehanna, and L. Cheriet,
Phys. Rev. B; 37 (1988) 5423.
- [16] B. Blanchard, H. Blanchard, J-S. Danel and A. Ermoloeff,
Rapport interne CEA.
- [17] G. Fuchs, M. Treilleux, F.S. Aires, B. Cabaud, P. Mélinon and A. Hoareau,
Phys. Rev. A40, (1989), 6128.
- [18] G. Fuchs, P. Mélinon, F.S. Aires, M. Treilleux, B. Cabaud and A. Hoareau,
Phys. Rev. B44, (1991), 3926.
- [19] P. Mélinon, P. Jensen, J.X. Hu, A. Hoareau, B. Cabaud, M. Treilleux and
D. Guillot,
Phys. Rev. B44, (1991), 12562.
- [20] M. Fallavier,
Thèse Doct. es. Sci. phys., Université Claude Bernard Lyon I (1980).
- [21] K. Sattler, J. Muhlbach and E. Recknagel,
Phys. Rev. Lett. 45, (1980), 821.
- [22] F.S. Aires,
Thèse de Diplôme de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (1990).
- [23] J.X. Hu,
Thèse de Diplôme de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (1992).
- [24] A. Benninghoven,
Surf. Sc. 35, (1973), 427.
- [25] A. Benninghoven,
Surf. Sc. 53, (1975), 596.
- [26] H. Allali, B. Nsouli, J-P. Thomas, W. Szimczak and K. Wittmaack,
Submitted to Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 1993.
- [27] R. D. Macfarlane, C. J. McNeal and C. R. Martin
Anal. Chem. 58 (1968) 1091.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE COUCHES
 $\text{SiO}_2(\text{P},\text{B})$
ELABOREES PAR C.V.D

CARACTERISATION DE COUCHES SiO_2 (P,B) ELABOREES PAR C.V.D.

I - Position du problème

La réalisation de contacts ohmiques à travers une couche isolante de silice, et par l'intermédiaire de trous de l'ordre du micromètre, passe d'abord par une abrasion chimique. La qualité de ce contact est de nature essentiellement mécanique, l'orifice devant présenter des bords aussi arrondis que possible pour éviter des ruptures. A cet égard, la plasticité du matériau SiO_2 se trouve grandement améliorée par ajout de bore et phosphore, ce qui est le plus souvent réalisé par processus CVD (Chemical Vapor Deposition), dans lequel les proportions des mélanges de gaz sont typiquement de l'ordre du pourcent. A ces niveaux de dopage et pour ce type d'échantillon, l'analyse du phosphore se révèle difficile, y compris comme on le verra, pour des méthodes par faisceaux d'ions éprouvées comme le SIMS et la technique RBS. Notre but initial a donc été d'identifier l'émission caractéristique de la présence du phosphore et de suivre la variation de son rendement en fonction de la proportion des gaz du mélange. Cette étude a été effectuée sur des échantillons élaborés au Centre National d'Etude des Télécommunications de Meylan. La proportion du borane introduit dans le mélange gazeux était maintenue à une valeur constante (3.5%) pour des valeurs de proportion en phosphine respectivement de : 0, 2, 3, 3.5 et 4%. De telles couches d'épaisseur typique 400 nm, sont déposées sur des plaquettes de silicium intrinsèque d'épaisseur 0.1 mm, oxydées thermiquement sur environ 100 nm.

On rappelle que pour la détection des ions secondaires positifs, dans le cas de telles cibles épaisses, nous avons utilisé le mode de détection dit "start feuille" [1]. Dans cette situation, on utilise un détecteur de prise de temps, interposé sur la voie du faisceau en amont de la cible. Ce détecteur permet de générer le signal start par l'émission d'électrons d'une feuille de carbone mince polarisée. Son épaisseur est réduite pour modifier aussi peu que possible l'énergie initiale. Les spectres de masse obtenus en émission positive ne présentent pas de pics caractéristiques du phosphore et du bore. En émission négative, ce dernier élément ne peut d'avantage être caractérisé alors que deux ions de m/q 63 et 79 sont détectés avec une bonne sensibilité pour tous les échantillons de SiO_2 dopés. De tels ions, ainsi que celui correspondant à la masse 97 sont généralement associés à la présence du phosphore dans des matériaux

organiques [2] et attribués respectivement à PO_2^- , PO_3^- et $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. En anticipant sur la maîtrise des causes d'erreurs relatives à la préparation des cibles pour l'analyse (voir II.2), soit donc pour des échantillons exempts de contamination, la variation du rendement des pics les plus intenses (correspondant aux masses 63 et 79) en fonction des proportions dans le mélange, est montrée sur la *figure 1*. On constate que cette variation est quasi-linéaire mais présente une ordonnée à l'origine. Cette observation pose de façon aiguë le problème de la sélectivité de ce type d'analyse qui, si elle est établie, poserait le problème d'une contamination accidentelle de l'enceinte CVD pour les mélanges exempts de phosphine.

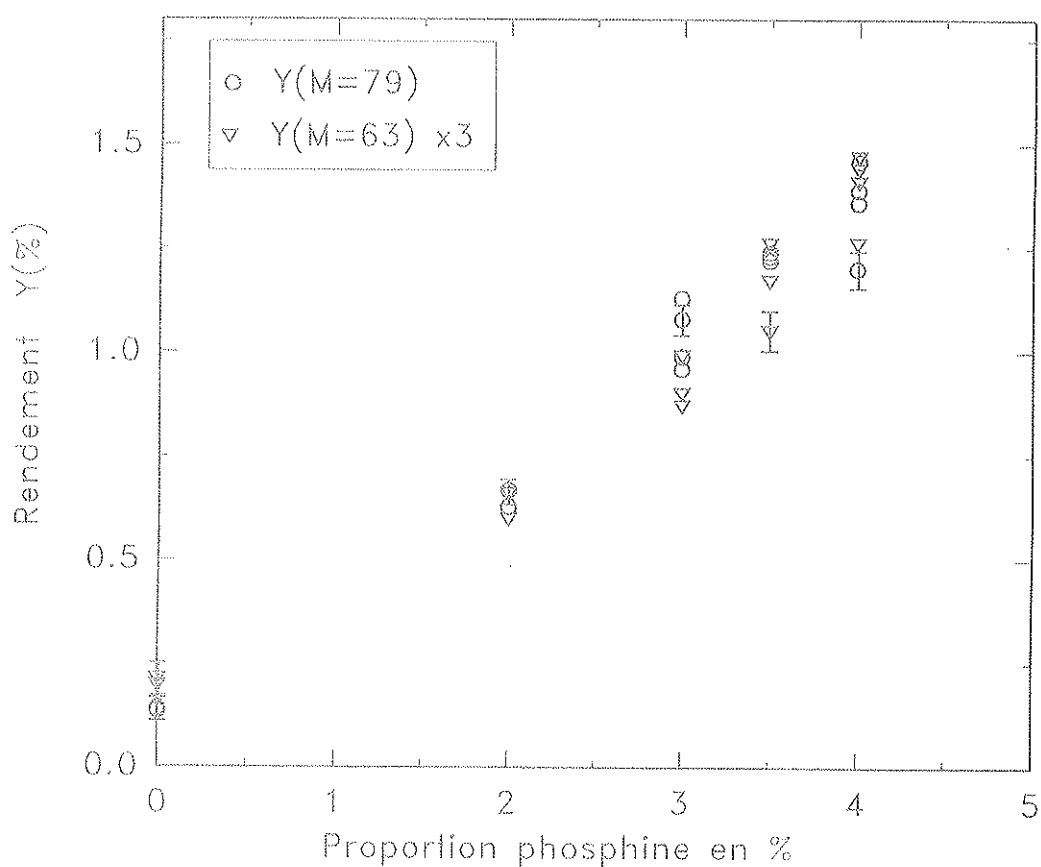


Figure 1 : Evolution des rendements d'émission des ions de masse 63 et 79 avec le pourcentage de phosphine introduit dans le réacteur CVD. Echantillons non contaminés.

Le spectre de la *figure 2a* montre l'ampleur du phénomène d'émission des masses 63 et 79 pour une cible 0% phosphine. La première constatation qu'on peut faire c'est qu'on peut trouver des échantillons de silicium intrinsèque, dont les spectres de masses révèlent des pics d'intensité comparable à celles des masses incriminées (*fig 2b*). En fait la disparité observée pour ces échantillons de silicium semble être liée à la couche d'oxyde natif. En effet, comme le montre la *figure 2c* une oxydation thermique à l'air, fait croître le rendement de ces pics d'un ordre de grandeur. Les masses précédentes peuvent être attribuées respectivement à $[\text{SiO}_2\text{H}_3]^-$ et $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$. Seule une résolution en masse supérieure à 3000 permettrait de distinguer ce qui est dû au silicium et au phosphore pour ces masses critiques 63 et 79, mais une telle performance est au-delà des capacités de notre spectromètre ($M/\Delta M \sim 200$ à 140). Cette constatation nous a tout naturellement conduit à une étude comparative avec deux autres techniques de spectrométrie de masse, à savoir le SIMS et l'ablation laser (LMS). La technique SIMS en particulier, a l'avantage de pouvoir être appliquée dans les conditions non destructives de nos expériences, dans les conditions SIMS statique. Il est en effet évident qu'en l'absence de décapage in-situ et de conditions d'analyse UHV, l'état de surface des échantillons est au moins responsable du type d'ions émis, quand il n'influe pas directement sur le rendement, indépendamment des teneurs internes. C'est ce dernier point que nous détaillerons ensuite, dans l'étude des causes d'erreurs expérimentales.

II - Résultats expérimentaux

II - 1. Comparaison avec l'émission ionique secondaire induite par laser ou ions de basse énergie.

En collaboration avec le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de Metz, une première étude a été réalisée à l'aide d'une microsonde laser FT-MS. Cette microsonde utilise un laser pulsé de longueur d'onde 248 nm (excimère avec un mélange KrF) et dont le diamètre de spot est de 10 μm . Avec une énergie d'irradiation optimisée à 5×10^{-9} W/cm² pour l'ionisation du phosphore du silicium et du bore, la profondeur explorée de la cible est d'environ 400 nm. Une seule impulsion laser assure un spectre exploitable. L'identification des ions secondaires se fait à l'aide d'un spectromètre de masse ICR (Ion Cyclotron Résonance) à transformée de Fourier qui permet une résolution en masse de 4500 à 5000 [3]. Cette étude a porté sur les trois échantillons suivants :

- * SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane
- * SiO_2 CVD 0% phosphine, 3.5% borane
- * SiO_2 thermique (silicium intrinsèque oxydé thermiquement à 900°C pendant 10 h à l'air).

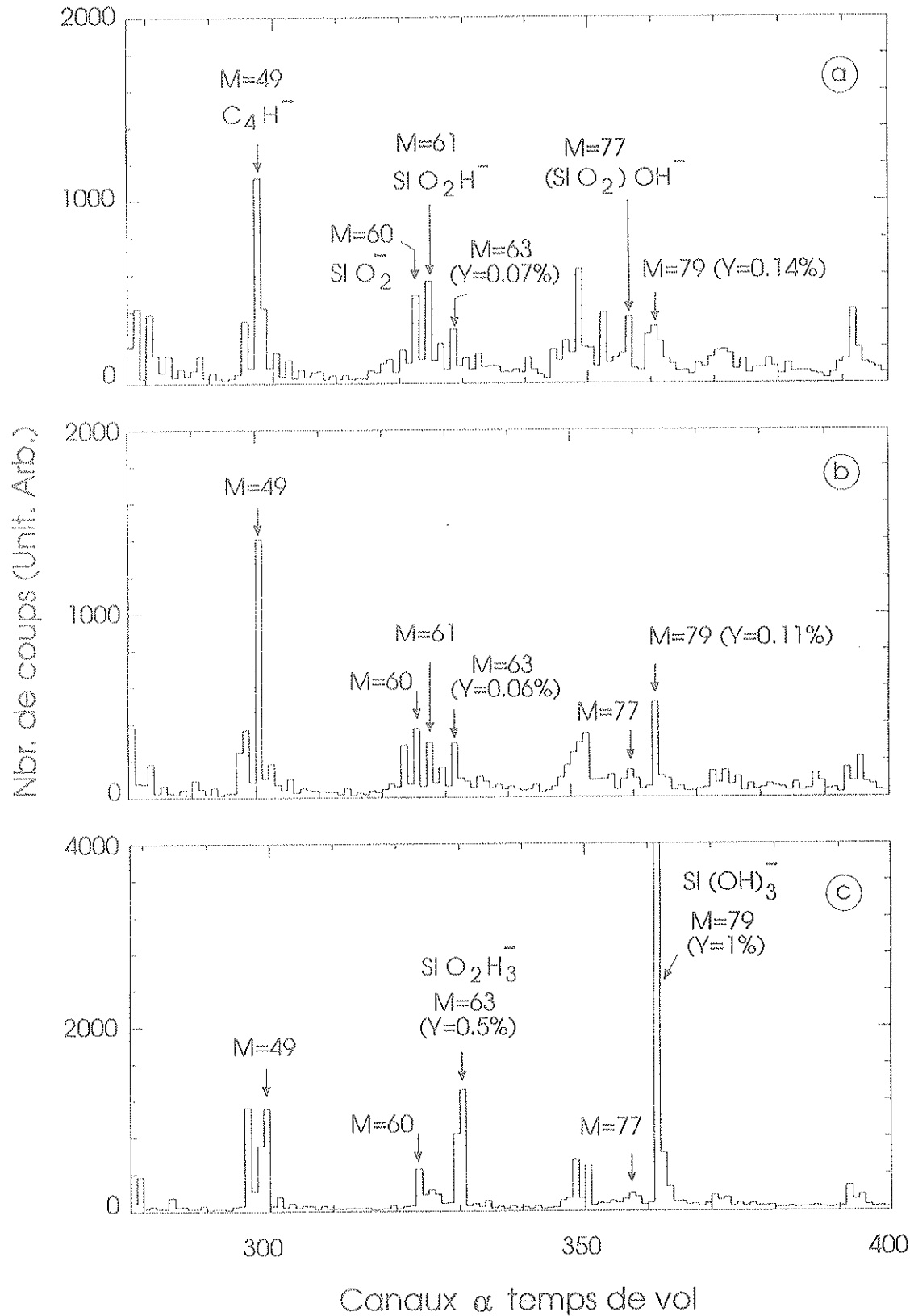


Figure 2 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} d'énergie 9 MeV, à partir de :

- a) SiO_2 CVD 0% phosphine, 3.5% borane.
- b) Si intrinsèque.
- c) Si intrinsèque oxydé thermiquement à 900°C pendant 10h à l'air.

Ces échantillons ont été tous analysés sous un vide d'environ 5×10^{-8} Torr. A la différence de ce qu'on observe en PDMS, l'analyse laser de ces échantillons, en émission négative, s'est révélée infructueuse puisqu'aucun pic caractéristique du phosphore n'a pu être détecté. Par contre, en émission positive et pour les trois échantillons analysés on peut distinguer en plus des ions contaminants Na^+ , des ions caractéristiques du silicium de $m/q = 28, 29, 30$ et 45 . Ces derniers sont attribués respectivement à $^{28}\text{Si}^+$, $^{29}\text{Si}^+$, $^{30}\text{Si}^+$ et $^{28}\text{SiOH}^+$. Les masses 28, 29 et 30 sont observées avec des pourcentages isotopiques respectivement de l'ordre de 92.48 ± 2.19 , 4.44 ± 1.37 et 3.08 ± 0.89 en bon accord avec les abondances isotopiques tabulées (92.21, 4.70 et 3.09) [4]. Seul l'échantillon SiO_2 3.5% phosphine 3.5% borane présente un pic à la masse $m/q = 31$, attribuée au phosphore P^+ (*fig 3a*). Il est détecté d'une façon très reproductible au premier impact laser et avec une intensité pratiquement deux ordres de grandeurs plus faible que celle du pic de silicium. Ce pic étant indétectable sur le spectre de masse de l'échantillon 0% phosphine, 3.5% borane (*fig 3b*), les masses 63 et 79 détectées en PDMS pour ce même échantillon (*fig 2a*) ne peuvent en aucun cas être attribuées à une contamination résiduelle en phosphore au cours des dépôts.

L'absence de contaminants de surface n'est pas surprenante. L'irradiance du laser devant être élevée ($> 10^9 \text{ W/cm}^2$) pour ioniser le silicium, la profondeur explorée est très supérieure à la profondeur d'émission en PDMS et la contribution de la surface rendue ainsi négligeable. Enfin, comme en PDMS, aucune contribution du bore ne peut être détectée aussi bien en émission positive que négative.

Cette absence d'informations sur les contaminants de surface par la technique LMS explique notre intérêt particulier pour des expériences en SIMS statique-temps de vol (TOF-SIMS) effectuées à l'Institut für Strahlenschutz de Neuherberg (RFA). Dans une première étape, on a utilisé des ions Ar^+ d'énergie 30 keV avec une intensité de quelques nA. Sur les deux échantillons de SiO_2 CVD analysés (0% phosphine, 3.5% borane, d'une part, et 3.5% phosphine, 3.5 borane d'autre part), l'identification aussi bien du phosphore que du bore s'est révélée impossible aussi bien en émission négative que positive, comme le montre le spectre de la *figure 4*. Par ailleurs des problèmes d'accumulation de charges à la surface de ses échantillons isolants conduisent à une réduction d'un ordre de grandeur sur les rendements. Le bombardement simultané de telles surfaces isolantes avec un faisceau d'électrons n'a pas permis d'éliminer ces problèmes de charge. Ces mêmes observations sont faites aussi dans le cas de l'échantillon de silicium oxydé thermiquement (900°C) à l'air (couche d'oxyde d'épaisseur 100nm) ou d'un échantillon oxydé anodiquement (couche d'oxyde d'épaisseur 30 nm). Dans tous les cas, les ions de contamination $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ dominant mais une abrasion ionique in-situ réduit de plus d'un ordre de grandeur le rapport d'émission de ces contaminants à ceux des ions

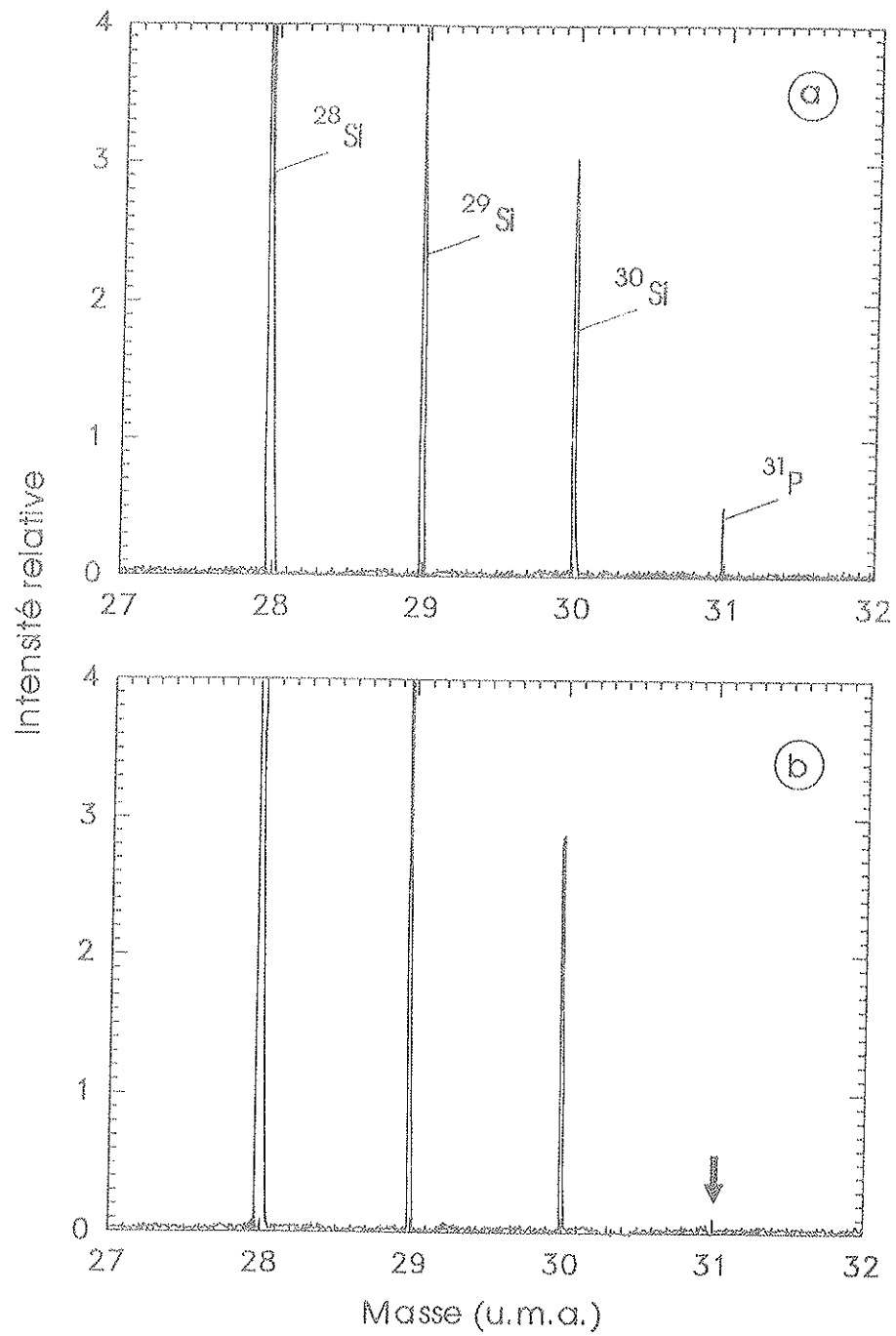


Figure 3 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous impact laser, à partir de :
a) SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane.
b) SiO_2 CVD 0% phosphine, 3.5% borane..

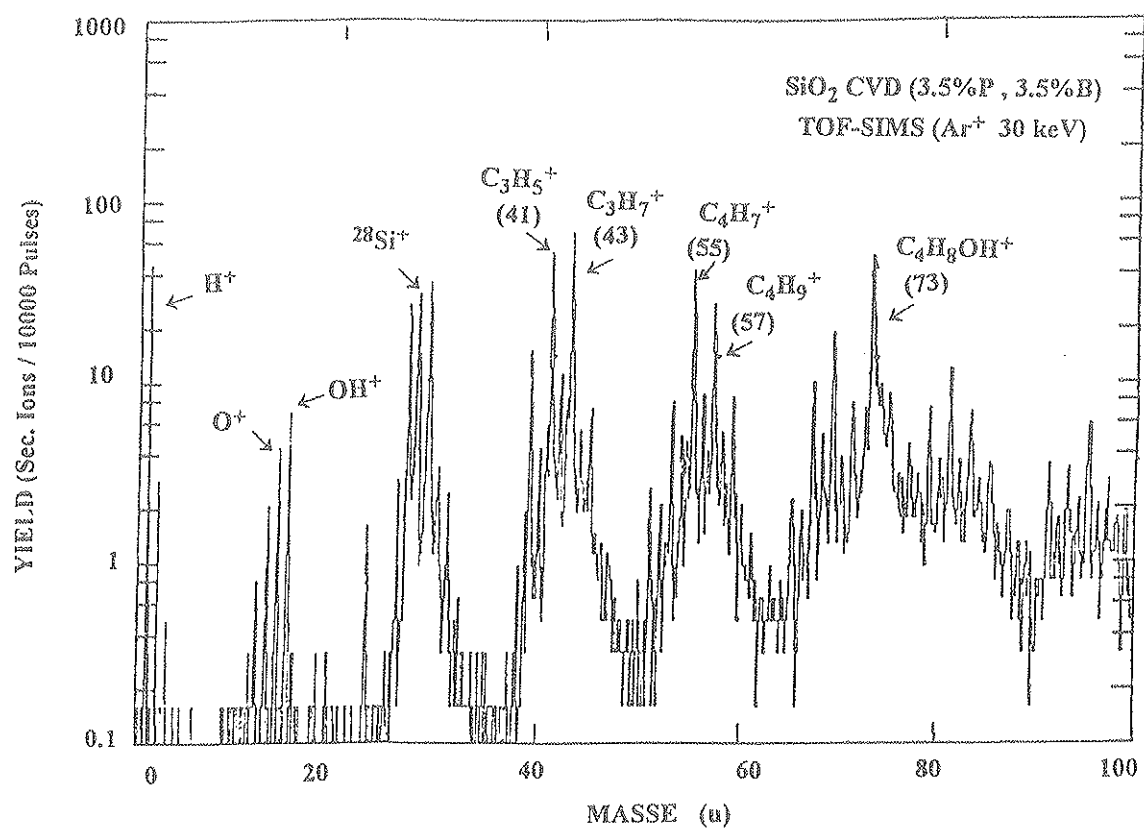


Figure 4 : Spectre de masse d'ions secondaires positifs émis, sous bombardement d'ions Ar⁺ d'énergie 30 keV, à partir d'un échantillon de SiO₂ CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane.

caractéristiques comme ceux à m/q 28 et 45. Ces derniers sont d'ailleurs caractéristiques de l'exposition à la vapeur d'eau d'un monocristal de silicium [5].

Dans une deuxième étape, l'emploi d'ions SF_6^- , d'énergie 30 keV, permet de s'affranchir des problèmes de charge (*figure 5*) [14]. Nous montrons sur la *figure 5a*, le spectre de masse d'ions négatifs émis à partir d'un échantillon SiO_2 CVD (3.5%P, 3.5%B) non nettoyé. Il est remarquable de constater que les pics de masse 63 et 79 sont présents mais ne sont pas si dominants sur le spectre de masse comme c'était le cas en analyse PDMS (*figure 6*). En plus de ces masses caractéristiques, nous distinguons l'apparition des pics de contamination de masse: 59, 75, 80 et 119. Ces masses peuvent être attribuées à des molécules incorporant CH_3 et SiO_x [13]. Une légère abrasion ionique permet d'éliminer presque complètement ces pics comme le montre la *figure 5b*. Ce nettoyage conduit également à une augmentation des rendements des masses 63 et 79. Nous constatons aussi que les contaminants de masse 61 et 77 (SiO_2H^- , SiO_3H^-), dus aux adsorbats, ont un rendement important vis-à-vis des masses 63 et 79. Ce n'était pas du tout le cas en PDMS (voir *figure 6*).

Dans une troisième étape, l'emploi d'ions Cs^+ à 5 keV, avec une incidence de 45° et une densité de courant encore supérieure (mais au-dessous des conditions de profil par abrasion), on obtient des spectres où manifestement les contributions des contaminations de surface sont absentes et qui correspondent qualitativement à une superposition de pics dus au phosphore au spectre caractéristique de SiO_2 [6]. C'est ce qu'illustre la *figure 7*, et surtout les *figures 8 a* et *b*, où sont également représentées les variations attendues des intensités relatives de ce qui est caractéristique de Si et ce qui est caractéristique de P. On peut aussi signaler que le rapport P/Si des espèces atomiques et moléculaires conduit à une valeur semblable à celle du rapport des composants gazeux alors qu'un écart important est trouvé dans le cas du bore.

II - 2. Causes d'erreur en analyse PDMS

L'importance de l'état de surface des échantillons tant pour les adsorbats atmosphériques que pour les impuretés involontairement introduites est confirmée dans les causes d'erreur analytiques qu'on va exposer. L'étape initiale du découpage mécanique des plaquettes aux dimensions du porte-échantillon peut conduire à la présence de résidus éventuellement observables à l'œil nu. Leur présence est alors systématiquement associée à une émission importante des masses liées au phosphore. Une augmentation jusqu'à un facteur 3 du rendement d'émission de PO_3^- peut ainsi être observée. Comme l'illustre le *tableau 1*, dans le cas d'un échantillon 3.5% phosphine, l'effet est effectivement sensible sur les valeurs de rendements des ions caractéristiques (PO_2^- , PO_3^-) alors que les contaminants de surface

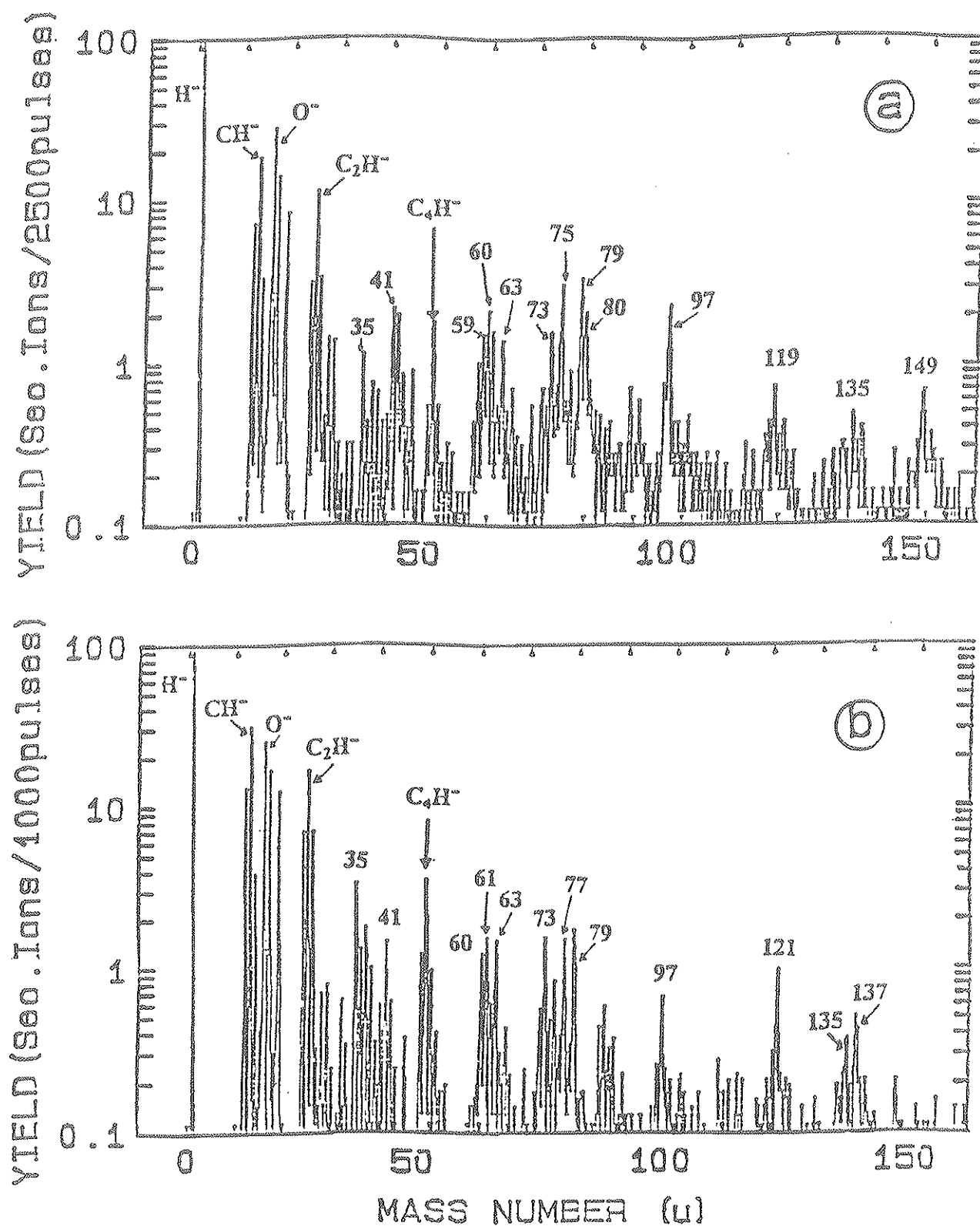


Figure 5 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions SF_6^- , d'énergie 30 keV, à partir d'un échantillon de SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane :

- a) non nettoyé.
- b) légèrement abrasé.

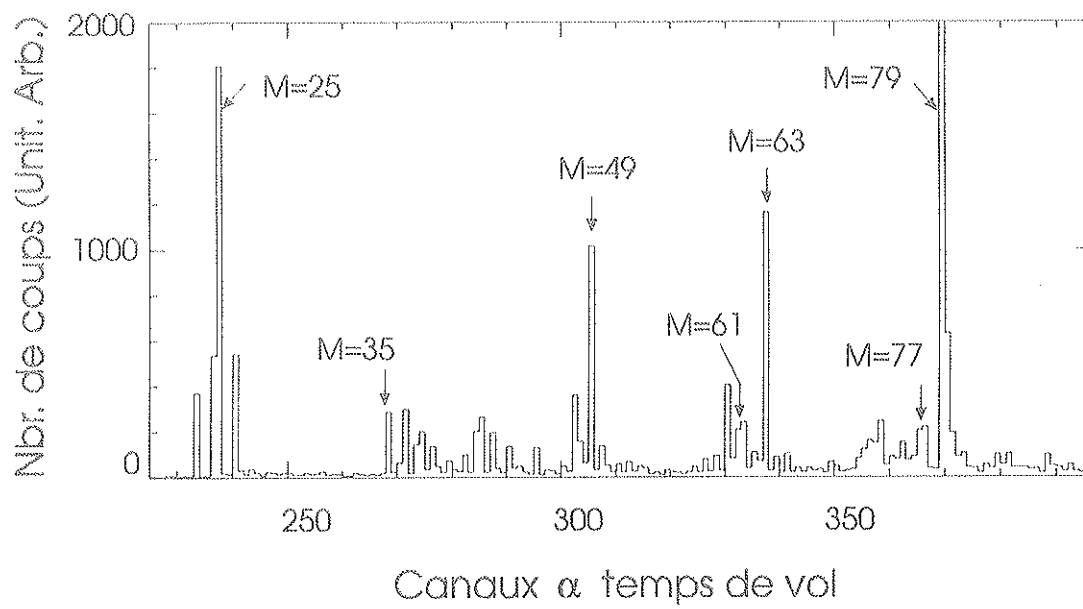


Figure 6 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} d'énergie 9 MeV, à partir d'un échantillon de SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane.

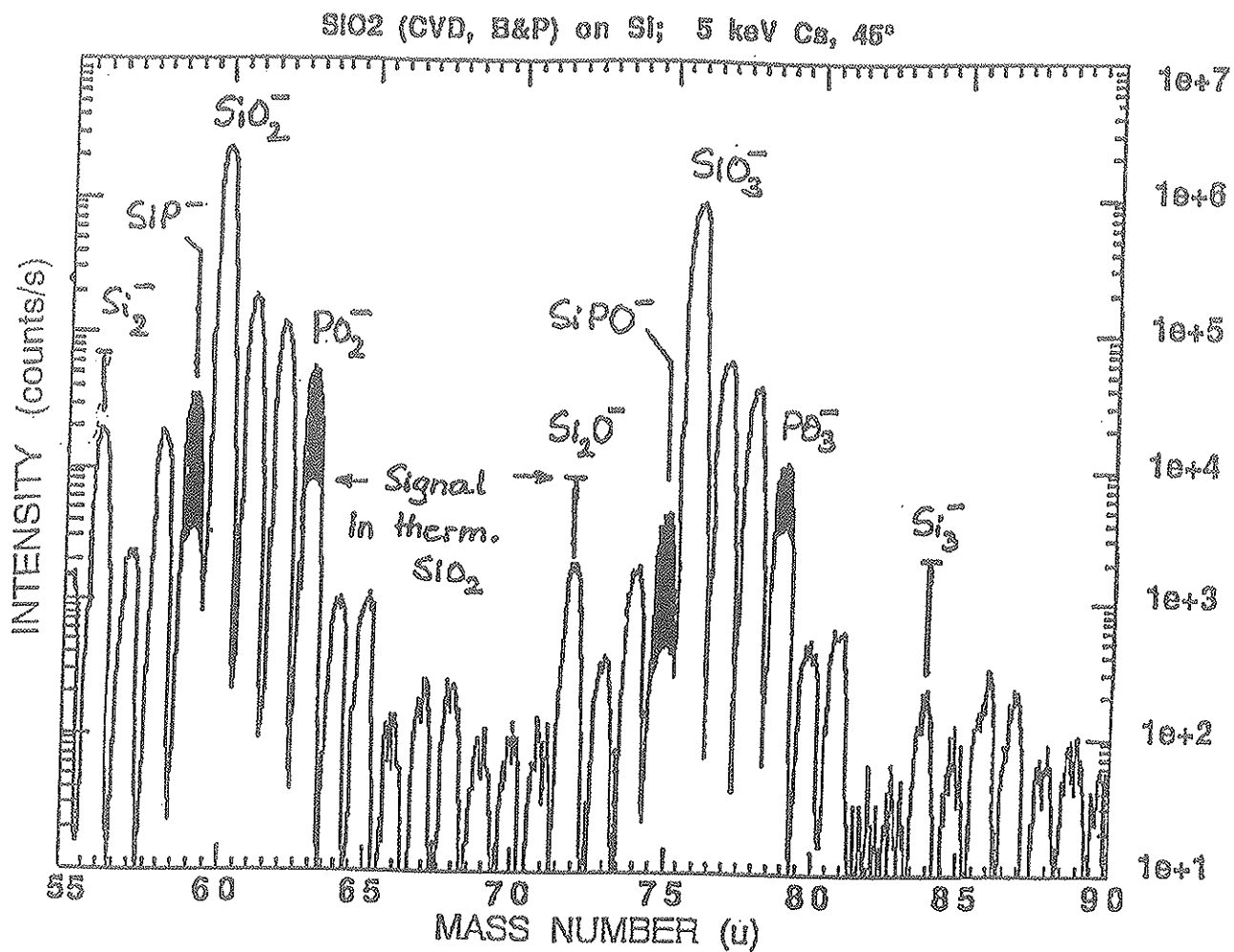


Figure 7 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Cs^+ d'énergie 5 keV, à partir d'un échantillon de SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane.

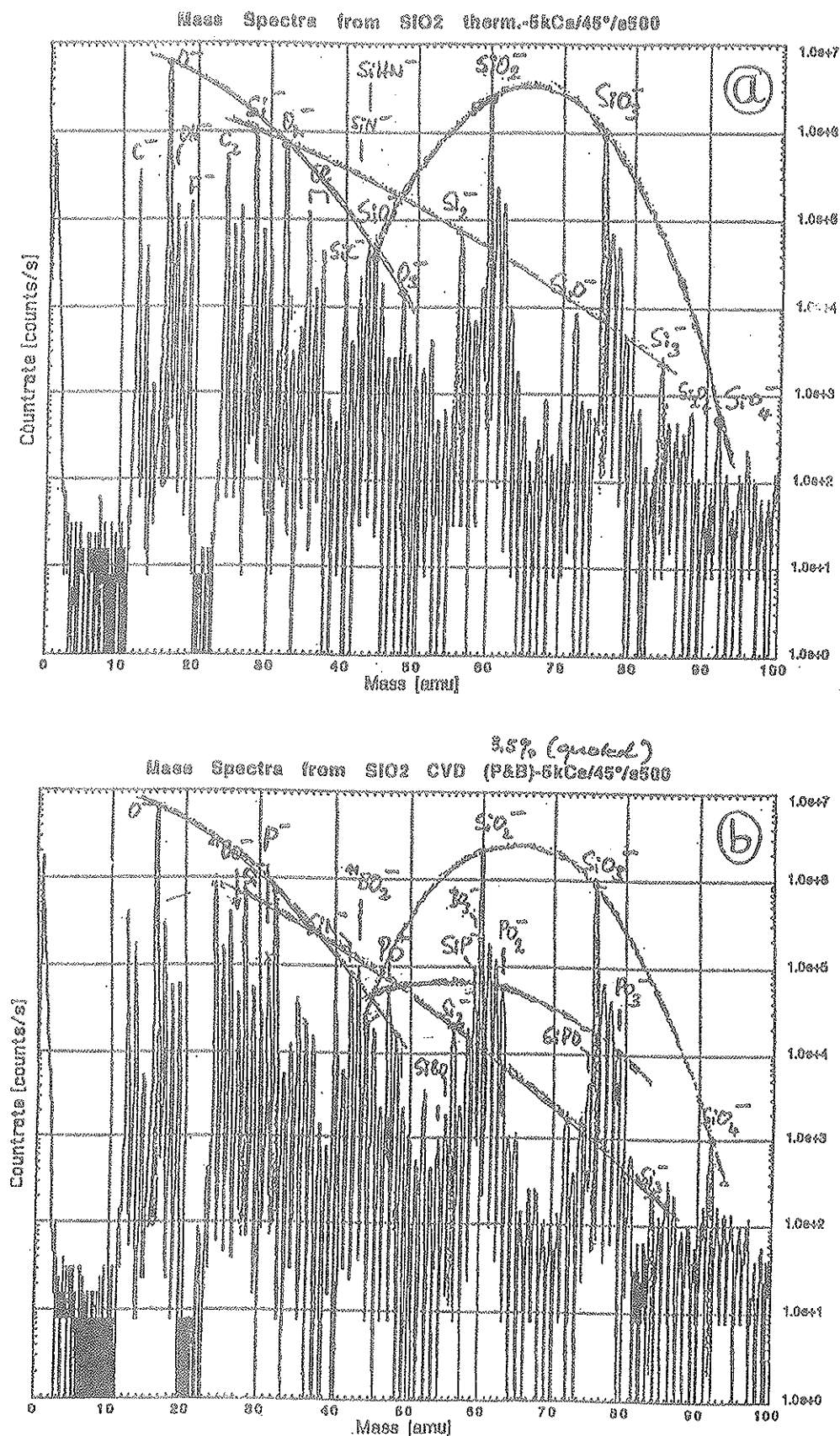


Figure 8 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Cs⁺ d'énergie 5 keV, à partir de:

- a) Si intrinsèque oxydé thermiquement à 900°C pendant 10h à l'air.
- b) SiO₂ CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane.

(C_2H^+ , C_4H^+) apparaissent assez peu affectés. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, le nettoyage à sec par soufflage même avec un gaz neutre sec, ne permet pas de retrouver les valeurs de départ. Les précautions doivent être prises au moment de la découpe elle-même.

Etat de surface de l'échantillon analysé	Rendements d'émission en %			
	C_2H^+	C_4H^+	PO_2^+	PO_3^+
surface propre	0.50 ± 0.04	0.25 ± 0.02	0.39 ± 0.05	1.23 ± 0.07
surface en présence de microparticules	0.41 ± 0.06	0.21 ± 0.02	0.75 ± 0.02	3.68 ± 0.27
même échantillon nettoyé à sec	0.60 ± 0.05	0.40 ± 0.03	0.59 ± 0.04	1.56 ± 0.08

Tableau 1 : Illustration du rehaussement du rendement d'émission des ions PO_2^+ et PO_3^+ en présence de microparticules déposées accidentellement durant la découpe d'un échantillon SiO_2 3.5% phosphine 3.5% borane.

Le nettoyage de telles surfaces est extrêmement délicat à cause de l'extrême sensibilité de la méthode et il est apparu que la difficulté essentielle consiste à ne pas introduire d'autres sources de contamination. A titre d'exemple extrême, la dissolution de résidus de laque à l'argent (permettant la fixation de l'échantillon sur le porte-cible) par de l'acétone et traitement par ultra-sons peut conduire à la disparition de l'émission des ions caractéristiques du phosphore à cause de traces correspondant au composé chloré de la laque. L'apparition de pics aux masses 35 et 37 signe en effet cette présence comme le montre le spectre de la figure 9. De telles corrélations ne sont pas cependant toujours aussi nettes et des contaminants non identifiés résultant de procédures de rinçage insuffisantes peuvent aussi réduire l'émission. Ces contaminants peuvent aussi évoluer avec le temps et les rendements des masses caractéristiques du phosphore retrouvent progressivement leurs valeurs normales. Ces observations sont illustrées sur le tableau 2 dans le cas d'un échantillon 4% phosphine nettoyé aux ultra-sons dans une solution de décontamination (RBS 25) avant d'être fixé sur le porte-cible.

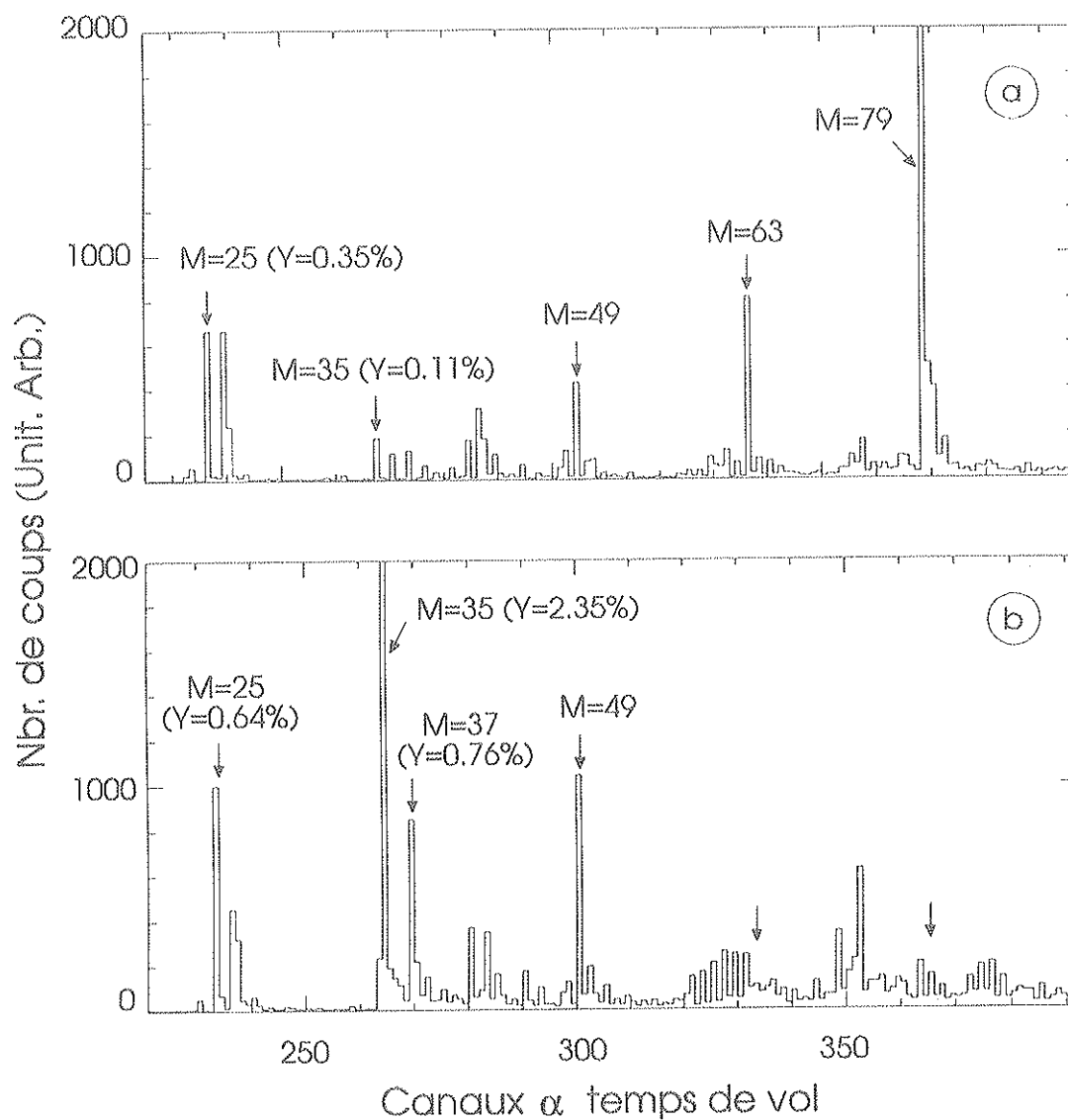


Figure 9 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} d'énergie 9 MeV, à partir d'un échantillon SiO_2 CVD 4% phosphine, 3.5% borane avant (a) et après contamination (b) par des résidus chlorés.

<i>Echantillons SiO₂</i> <i>(4%P, 3.5%B) analysés</i>	<i>Rendements d'émission en %</i>				
	C_2H^-	C_4H^-	$^{35}Cl^-$	PO_2^-	PO_3^-
<i>Echantillons avec surface propre</i>	0.50 ± 0.05	0.34 ± 0.06	0.05 ± 0.01	0.49 ± 0.05	1.36 ± 0.11
<i>échantillon analysé juste après nettoyage</i>	0.64 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.48 ± 0.03
<i>même échantillon analysé 7mois après</i>	0.53 ± 0.04	0.30 ± 0.06	0.06 ± 0.01	0.48 ± 0.03	1.43 ± 0.12

Tableau 2 : Illustration de la réduction du rendement d'émission des ions PO_2^- et PO_3^- et de leur évolution avec le temps dans le cas d'un échantillon SiO₂ (4% phosphine, 3.5% borane) nettoyé aux ultra-sons dans une solution de décontamination (RBS 25).

Nous avons pu cependant obtenir des surfaces non contaminées avec des rendements reproductibles, en n'utilisant le traitement aux ultra-sons dans une solution d'acétone qu'après avoir effectué de premiers rinçages sur des échantillons exempts de résidus de découpe. L'efficacité de telles procédures est montrée sur la *figure 10* dans le cas d'un échantillon 3.5% phosphine pour lequel le rendement des masses caractéristiques 63 et 79 retrouve les valeurs de la surface propre. Ainsi, une fois maîtrisées ces procédures analytiques, on peut corréler les valeurs du rendement d'émission des masses caractéristiques du phosphore (63 et 79) à la proportion de phosphine introduite dans le mélange gazeux comme le montre la *figure 1*. Les valeurs de rendement portées sur cette figure sont les plus reproductibles qu'on a pu obtenir, d'un lot d'échantillons à l'autre et après des temps de stockage plus ou moins longs. On sait maintenant que la présence de pics aux masses 63 et 79 sur l'échantillon SiO₂ 0% phosphine (*fig 2a*) ne peut que traduire, avec la présence de pics aux masses 61 (SiO_2H^-), 62 ($SiO_2H_2^-$) et 77 (SiO_3H^-), le résultat d'une exposition à H₂O comme dans la référence [5] de Benninghoven après une exposition de 100 Langmuir. Contrairement à ce qui a été rapporté en SIMS [5,7] où on observe une augmentation de l'intensité des ions SiO_2^- et SiO_3^- après exposition d'un échantillon de silicium nettoyé in-situ, à des doses variables d'oxygène, le léchage de la surface d'un tel échantillon avec l'oxygène ne modifie en rien son spectre de masse (pas d'augmentation des rendements des masses caractéristiques du silicium). Par ailleurs, un échantillon de silicium intrinsèque présente des pics de faible intensité pour ces masses (*fig 2b*), mais un recuit thermique à une température de 900°C à l'air pendant 10 heures (couche d'oxyde d'épaisseur ~ 100 nm [8]) conduit à une augmentation de presque un ordre de

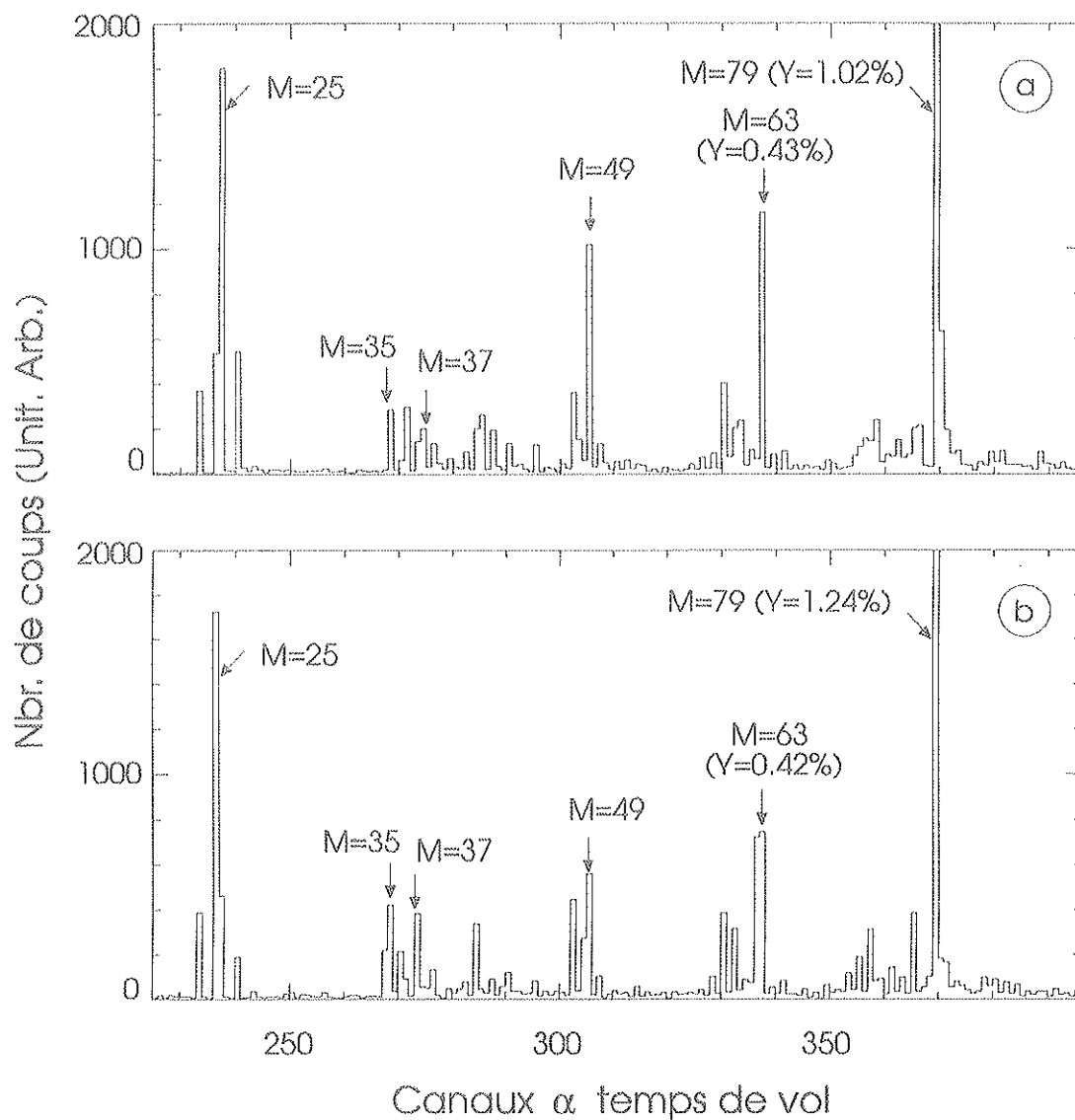


Figure 10 : Spectre de masse d'ions secondaires négatifs émis, sous bombardement d'ions Ar^{3+} d'énergie 9 MeV, à partir d'un échantillon SiO_2 CVD 3.5% phosphine, 3.5% borane avant (a) et après traitement (b) par ultra-sons dans une solution d'acétone en l'absence des résidus chlorés.

grandeur des rendements initiaux (*figure 2c*). Une augmentation d'un facteur presque 2 du rendement d'émission de l'hydrogène a été aussi observée, ce qui traduit une adsorption importante des hydrates à la surface d'un tel échantillon. Par conséquent les masses 63 et 79 peuvent être attribuées respectivement à $[\text{SiO}_2\text{H}_3]^-$ et $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$. Enfin, même si les valeurs de rendement sont presque 7 fois plus importantes que celles mesurées dans le cas de l'échantillon SiO_2 0% phosphine, le rapport $Y (M = 79) / Y (M = 63)$ reste dans les deux cas voisin de 2. Ce rapport est de l'ordre de 3 pour les échantillons de SiO_2 à différentes teneurs en phosphine. Ainsi, compte tenu de ce que la profondeur concernée par l'émission dans de tels matériaux n'excède pas 1 nm [9], il peut être considéré que la couche d'oxyde natif incorpore difficilement les hydrates qu'on rend responsable de l'émission "parasite": c'est ce qu'on a observé en particulier pour l'échantillon de silicium intrinsèque. L'oxydation conduit toujours à cette émission mais dans des proportions qu'il faudrait étudier systématiquement suivant le type de recuit ou des conditions d'oxydation anodique. Il est bien entendu illusoire dans notre vide (10^{-6} Torr) de faire du nettoyage in-situ pour éliminer ces contaminants ou du moins les réduire et d'autre part, l'intensité du faisceau d'ions primaires est beaucoup trop faible (≤ 1000 ions incidents/s) pour permettre l'élimination de ces impuretés de surface. Nous remarquons finalement que le bombardement d'une cible de SiO_2 par des fragments de fission d'une source de ^{252}Cf , dans un vide de l'ordre de 10^{-10} Torr, conduit à l'émission de deux ions caractéristiques SiO_3^- et SiO_2^- [10]. Le rapport de leurs rendements est de l'ordre de 1.7, très proche de la valeur 2 que nous avons trouvée pour le rapport des rendements des ions SiO_3H_3^- et SiO_2H_3^- .

On retrouve des effets comparables en émission positive : les rendements des deux ions de $m/q = 45$ et 89 augmentent de près d'un ordre de grandeur quand on passe du silicium intrinsèque à la silice thermique. Ces deux ions sont attribués respectivement à SiOH^+ et $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}^+$. Ils ont été également observés en analyse SIMS [5] après exposition d'un monocristal de silicium à la vapeur d'eau.

III - Discussion des résultats

La sensibilité de l'émission ionique à la microrugosité du matériau n'est pas un phénomène inconnu dans le phénomène de pulvérisation. Baranov et al. [11] ont montré qu'en pulvérisation électronique induite par des ions lourds et rapides (0.5 à 1 MeV/u), les rendements étaient très sensibles à la structure du matériau et en particulier à la taille des grains qui le constituent [12]. Un film mince de UO_2 (diamètre des grains ~ 7 nm) présente en effet un rendement de pulvérisation presque trois ordres de grandeurs plus important que celui mesuré quand ce même matériau est sous forme massique (diamètre des grains dans ce cas ~ 5

à 10 μm) [11]. Ceci est évidemment très supérieur au facteur 3 observé dans l'émission caractéristique de SiO_2 , mais mérite une étude plus approfondie, encore que la reproductibilité du phénomène soit difficile à contrôler.

Dans l'exemple des résidus chlorés, la réduction parfois quasi-complète des rendements d'émission des ions PO_2^- et PO_3^- , pose le problème de la destruction éventuelle de la couche de SiO_2 (P,B). Nous avons effectué des expériences de rétrodiffusion élastique (RBS) à 160° de particules alpha de 3 MeV pour étudier cette éventualité. Comme le montre la *figure 11*, la méthode ne permet pas d'être sûr de l'absence de phosphore dans un échantillon 0% phosphine, mais sa présence est facilement détectable dans l'échantillon à 4%. Aucune modification notable dans la distribution de cet élément n'est détectable sur ce même échantillon après contamination en Cl et disparition de l'émission ionique caractéristique. Toutefois, on a vu que dans les expériences relatives à la profondeur d'émission que le dépôt de couches ultra-minces (≤ 10 nm) pouvait aussi bloquer l'émission du substrat sous-jacent. Cette hypothèse ne peut totalement être exclue mais la variation du rendement des résidus chlorés suivant le point d'impact traduit une inhomogénéité à laquelle devrait correspondre la réapparition de l'émission de P. Une étude plus détaillée de l'évolution en fonction du temps (jusqu'à la disparition déjà observée des pics Cl) devrait permettre de mieux cerner ce phénomène.

Enfin, le résultat analytique essentiel que constitue la variation du rendement des masses 63 et 79 en fonction de la proportion de phosphine dans le mélange (*figure 1*) ne demeure ambiguë que pour les valeurs inférieures à 2 %. Dans ce domaine se pose la question de la précision des mesures sur les échantillons 0%. L'ensemble des autres points se positionnent sur une droite passant par l'origine, alors qu'une soustraction brutale des valeurs à 0% phosphine fait disparaître cette variation linéaire. Là aussi des mesures plus précises aux faibles concentrations sont nécessaires pour trancher. Il reste surprenant de constater que des mesures concernant l'extrême surface donnent des résultats reflétant aussi bien les concentrations à cœur. La poursuite de calibration par RBS ainsi que la nécessité ultérieure de réaliser des abrasions in-situ contrôlées et en UHV devraient permettre de clarifier des points aussi importants.

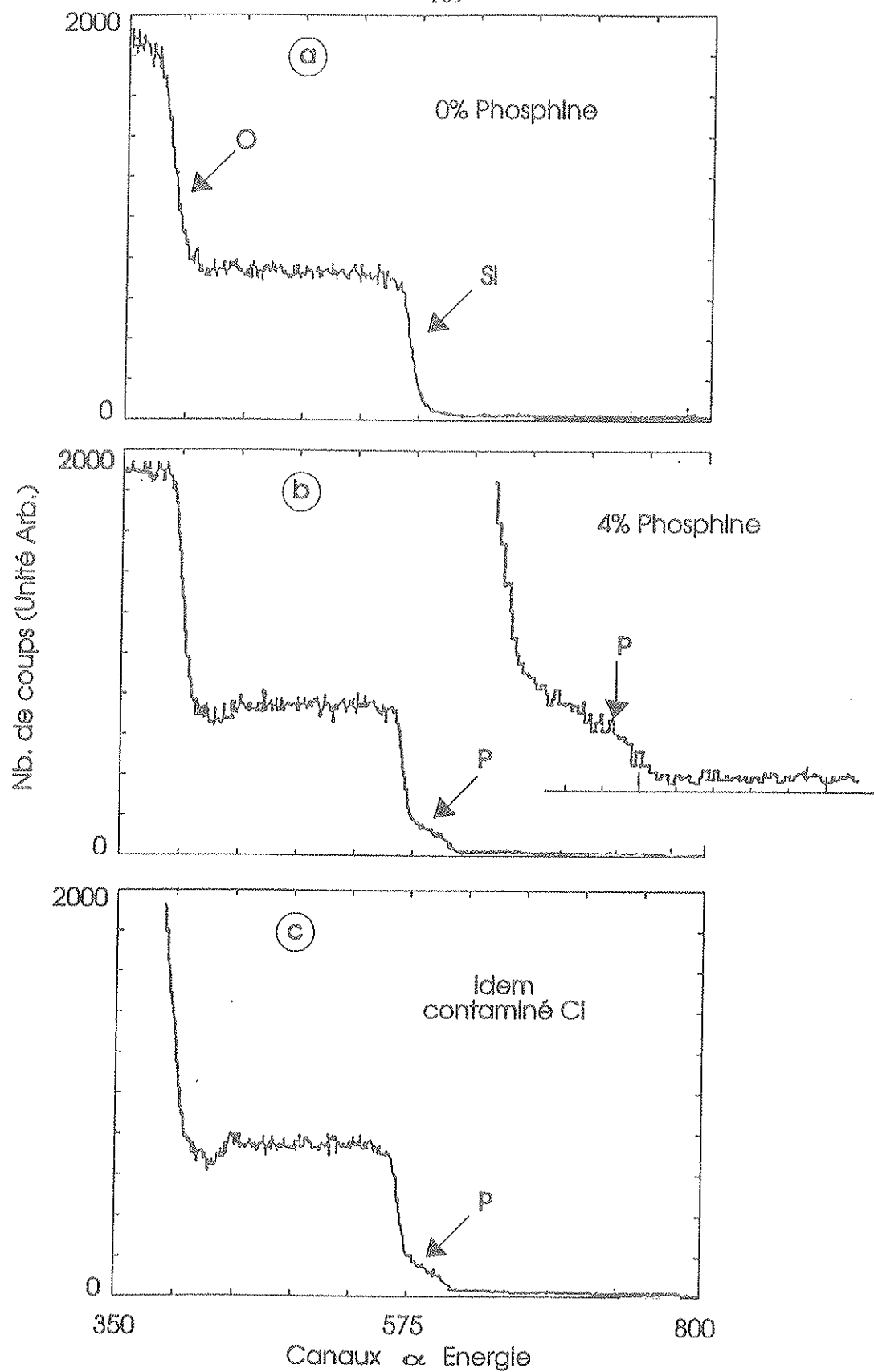


Figure 11 : Spectres de rétrodiffusion élastique (RBS) à 160° de particules alpha de 3 MeV correspondant aux échantillons de:

- a) SiO_2 CVD 0% phosphine, 3.5% borane.
- b) SiO_2 CVD 4% phosphine, 3.5% borane.
- c) SiO_2 CVD 4% phosphine, 3.5% borane après contamination par des résidus chlorés.

Références

- [1] A. Oladipo,
Thèse de diplôme de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (1988).
- [2] B.T. Chait and K.G. Standing,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 40 (1981) 185.
- [3] G.-F. Muller, M. Pelletier, G. Krier, P. Will, G. Compana,
Microbeam Analysis, San Fransisco press (1989) p311.
- [4] 1959 Nuclear Data Tables,
United States Atomic Energy Commission, 1959.
- [5] A. Benninghoven,
Surf. Sc., 53 (1975) 596.
- [6] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer and H.W. Werner,
"Secondary Ion Mass Spectrometry" Wiley - Interscience (1987).
- [7] A. Benninghoven,
Surf. Sc., 35 (1973) 427.
- [8] G.A. Hass and H.F. Gray,
J. Appl. Phys., 46 (1975) 3885.
- [9] H. Allali, B. Cabaud, G. Fuchs, A. Hoareau, B. Nsouli, J-P. Thomas, M. Treilleux
and J-S. Danel
To appear in Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B 1993.
- [10] K. Wien,
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B65 (1992) 149.
- [11] I.A. Baranov, A.S. Krivokhatskii and V.V. Obnorskii,
Sov. Phy. Tech. Phy., 26 (1981) 1455.
- [12] A.N. Goland and A. paskin,
J. Appl. Phys., 35 (1964) 2188.
- [13] E. Niehus, P.N.T. Van Velgen, J. Lub, T. Heller and A. Benninghoven,
Surf. Interface Anal., 14 (1989) 135.
- [14] W. Szymczak and K. Wittmaack,
Proceedings of Int. Conf. on "Polyatomic ion impact on solids and related phenomena",
June 6-10, 1993, Saint malo (France), to appear in Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B.

CONCLUSION

Dans ce mémoire sont présentés des résultats expérimentaux nouveaux dans le domaine de l'émission ionique secondaire consécutive au phénomène de pulvérisation "électronique" induite dans des matériaux isolants inorganiques.

Les expériences présentées ont été réalisées à partir de l'emploi d'ions Ar de 9 MeV, l'émission secondaire étant caractérisée par spectrométrie de masse par temps de vol. Nous avons plus particulièrement développé la corrélation de l'émission électronique et ionique, d'une part, et proposé un dispositif mécanique pour l'obtention des distributions angulaires de ces émissions, d'autre part, en utilisant les propriétés optiques particulières de notre spectromètre à électrode d'extraction circulaire. L'utilisation d'un tel dispositif à la place d'une grille nous a également permis de mieux cerner le phénomène d'émission spontanée et d'en limiter l'interprétation à une émission par effet de champ de particules désorbées des micropointes résiduelles des bords de cette électrode d'extraction. Il faut donc à la fois un champ local élevé (rôle des pointes démontré) et des particules pour s'y adsorber (rôle du gaz résiduel).

Notre dispositif de spectrométrie par temps de vol a permis de mettre en évidence deux mécanismes d'émission différents pour les ions négatifs émis des deux familles de sels alcalins, halogénures et sels oxygénés. Ces différences s'observent dans l'émission électronique qui accompagne l'émission ionique et dans l'anisotropie éventuelle de cette dernière suivant l'incidence de l'impact de l'ion primaire. Elles sont interprétées à travers la création de défauts pour les halogénures (effet de surface) et de radiolyse pour les sels oxygénés (effet de volume), deux phénomènes dont nous montrons la différence de dépendance en fonction de l'énergie de l'ion incident.

L'émission ionique à partir de films inorganiques ultra-minces homogènes de SiO_x et de chrome montre que la profondeur d'échappement des ions secondaires n'excède pas 1 nm. Dans le cas de dépôts d'agrégats d'antimoine dont on connaît bien la croissance on peut corréler le rendement d'émission ionique secondaire au taux de recouvrement et mettre en évidence la sensibilité du phénomène à l'inhomogénéité et sans doute à la morphologie des couches.

Une application analytique de la technique PDMS a enfin été la détermination du phosphore au niveau du pourcent dans des couches de SiO_2 . Une telle étude a mis en évidence le rôle primordial des impuretés de surface dans la nature et l'intensité des espèces polyatomiques émises. Une étude comparative avec la désorption laser et surtout le SIMS statique a permis de montrer que la contribution d'espèces hydratées en surface est prépondérante pour l'émission de surface d'ions polyatomiques caractéristiques du silicium, mais que contrairement au SIMS statique qui réclame impérativement une surface propre, notre technique est suffisamment sensible au phosphore pour ne pas craindre les interférences des ions polyatomiques du silicium. Les résultats sont ainsi suffisamment encourageants pour penser que la technique peut être appliquée avec succès à un matériau difficile à caractériser (isolant et faibles rendements en SIMS classique).